KOLLOID-ZEITSCHRIFT

99. Band April 1942 Heft 1

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Biologie, Zweigstelle Oppau, und dem Forschungslaboratorium Oppau der I. G. Farben-Industrie A. G., Ludwigshafen/Rh.

Spreitungsversuche mit Insektenviren.

Von G. Bergold und R. Brill. (Eingegangen am 29. Januar 1942)

Polyedererkrankungen sind Viruserkrankungen, die die Larvenstadien vieler Insektenarten befallen, sich seuchenhaft verbreiten und in kurzer Zeit auch größte Massenauftreten zum Aussterben bringen. Unter den Insektenarten, die von diesen Erkrankungen befallen werden, befinden sich gefährliche Forstschädlinge, wie die Nonne (Lymantria monacha L.) und der Schwammspinner (Lymantria dispar L.), aber auch die sehr nützliche Seidenraupe (Bombyx mori L.). Die Untersuchung dieser Polyedererkrankungen ist daher von großem Interesse.

Im Verlaufe der Krankheit entstehen in den Kernen fast aller Körperzellen polyederartige, 3-, 4-, 6-kantige oder unregelmäßige Gebilde. Diese, unter 1 μ bis 15 μ großen, stark lichtbrechenden Polyeder geben alle Eiweißreaktionen[1]) und verursachen wieder die typische Polyederkrankheit mit dem jauchenartigen Zerfallen der Raupen und Puppen, wenn die Insektenraupen damit per os infiziert werden. Die Polyeder sind völlig unlöslich in Wasser und langsam löslich in schwachen Säuren und Alkalien. Sie lassen sich reinigen und bleiben auch hochinfektiös, wenn sie in schwachen Alkalien gelöst und von letzten Verunreinigungen befreit werden. Derartige Virusproteinlösungen von Seidenraupen-, Nonnen- und Schwammspinnerpolyedern, die im folgenden mit V Bm, V Lm und V Ld bezeichnet werden, erwiesen sich bei elektrophoretischer Untersuchung und bei der Sedimentation als einheitliche Proteine [Bergold und Schramm (1)]. Die Einheitlichkeit wurde ferner in Ultrazentrifugenversuchen unter Verwendung der Schalenmethode bestätigt. Dabei ergaben sich für alle 3 Viren etwa dieselben Sedimentationskonstanten von etwa $10 \cdot 10^{-13}$ cm sec^{-1} dyn^{-1} [Bergold und Hengstenberg (2)]. Die Virusproteinlösungen bleiben über den p_H-Bereich von 4 bis 11,4 aktiv, obwohl in m/20 Phosphatpuffern zwischen p_H 4—6 Eiweiß flockig ausfällt.

Zunächst zeigten Vorversuche, unter Anwendung eines Autoschmieröles wie „piston oil", daß gereinigte und einheitliche Viruslösungen von V Bm, V Lm und V Ld sich auf Wasseroberflächen ausgezeichnet spreiten, womit zum erstenmal ein Viruseiweiß erfolgreich gespreitet wurde[2]). Die Viruslösungen zeigten dabei in der spreitenden Fläche eine charakteristische Abhängigkeit vom p_H, ähnlich wie sie schon Gorter und Grendel (11) bei Kasein festgestellt haben, und, wie Vorversuche ergaben, auch von der Salzkonzentration der Wasserunterlage [Gorter und Mitarbeiter (12), Gorter (13)]. Nachstehend sollen nun Versuche beschrieben werden, die die Abhängigkeit der Spreitung vom p_H der Wasseroberfläche betreffen.

Versuchsanordnung.

Die Virusproteinlösungen wurden nach der von Bergold und Schramm (1) beschriebenen Methode hergestellt und die Konzentration durch Multiplikation des erhaltenen Kjeldahl-Stickstoffwertes mit 6,25 ermittelt. Zur Messung der Spreitungsflächen wurde ein Langmuir-Trog in üblicher Bauart verwendet [Brill (5)]. Von den 0,1- bis 0,3proz. Viruslösungen, die durch HCl auf p_H 7,8 eingestellt waren, wurden 0,01 bis 0,2 ccm mittels einer Mikropipette auf die Wasserfläche vorsichtig aufgetropft. Die Auftragung der Virusproteinlösung mit der Mikroinjektionsspritze [Bergold (6)] auf den hochgezogenen Wasserkegel ergab gleiche Flächenwerte und damit keine Vorteile. Nach einer Minute Wartezeit wurde der Balken der Langmuir'schen Waage mit einem kleinen Gewicht (entsprechend einem „Oberflächendruck" von 1—2 dyn · cm^{-1}) belastet und dann die Oberfläche mit Hilfe eines Schiebers komprimiert, bis die Nullstellung wieder erreicht war. Dieses Verfahren wurde mit schrittweise zunehmender Belastung so lange wiederholt, bis die Schichten zusammenbrachen. Auf diese Weise wurden die zu den verschiedenen Drucken gehörenden Flächen gemessen. Im Gegensatz zu

[1]) Durch orientierende Röntgenaufnahmen wurde festgestellt, daß die Polyeder kristallines Eiweiß enthalten. Besonders ein Netzabstand von 10 Å erschien mit ziemlicher Intensität. Eine vollständige Auswertung der erhaltenen Debyogramme wurde nicht versucht.

[2]) Nach Untersuchungen von Seastone (3) läßt sich zwar auch Tabak-Mosaik-Virus auf Wasseroberflächen aufbringen, jedoch sind die dabei eingenommenen Flächen so klein, daß man kaum von echter Spreitung reden kann.

monomolekularen Schichten von langkettigen Fettsäuren und ähnlichen Substanzen zeigen die Virusfilme eine etwas nachgiebige Oberfläche. Die gleiche Beobachtung wurde unter anderem auch von Langmuir und Waugh (7) bei Eiweißfilmen gemacht. Es wurde daher bei jeder Messung genau 1 Minute gewartet und die dann vorhandene Einstellung der Fläche abgelesen[3]). Während des Versuches wurde das p_H des unter der Oberflächenschicht befindlichen Wassers laufend kontrolliert. Zu diesem Zweck befand sich hinter einem Schieber des der Meßseite abgewandten Trogteiles die mit KCl-Agar gefüllte Zuleitung der Kalomelelektrode, hinter dem beweglichen Schieber der Meßseite tauchte eine Glaselektrode ein. Die Messung wurde in der üblichen Brückenschaltung mit Hilfe eines Multiflex-Spiegelgalvanometers (MG 3) mit einer Empfindlichkeit von $2 \cdot 10^{-9}$ A pro Skalenteil vorgenommen. Es war notwendig, das p_H während der Messung genau zu kontrollieren, weil es sich herausstellte, daß die Verwendung gepufferter Salzlösungen zur Einstellung eines genau definierten p_H unmöglich war wegen unreproduzierbarer Beeinflussung der Oberflächenkräfte des Wassers, wenn die Salzkonzentration höher war als etwa $\frac{1}{50}$ mol. So erzeugte eine n/10-Pufferlösung bei längerem Stehen bereits einen Oberflächendruck, ohne daß eine Substanz gespreitet war. Ähnliche Beeinflussungen wurden von Langmuir und Schaefer (8) beobachtet, die daher empfahlen, zur Einstellung des p_H nur sehr stark verdünnte Lösungen zu verwenden. Die geringe Pufferkapazität derartiger Lösungen garantiert aber keineswegs die Einstellung einer definierten Wasserstoffionenkonzentration, weshalb sich die Kontrolle mit der Glaselektrode als unbedingt erforderlich erwies. Das p_H wurde im Bereich um 7 mittels etwa $3 \cdot 10^{-3}$ mol Kaliumbikarbonat, im Bereich von 6 bis 1 mit HCl und von 8 bis 13 durch KOH eingestellt. Natürlich sind Lösungen, in denen p_H 1 und 13 mittels HCl bzw. KOH hergestellt wurden, nicht mehr als hinreichend verdünnt anzusehen. Es haben sich daher auch bei diesen Wasserstoffionenkonzentrationen besondere Effekte gezeigt, von denen wir annehmen, daß sie wesentlich durch die verhältnismäßig hohe Ionenkonzentration beeinflußt werden.

[3]) Wahrscheinlich kommt die Inkonstanz der Fläche daher, daß die gespreiteten Eiweißmoleküle sperrig gebaut sind und daher bei Kompression nicht gleich ein Minimum an Fläche einnehmen, sondern sich dauernd durch thermische Bewegung in eine dichtere Packung umlagern. Die Einstellung einer ideal dichten Packung wird dabei offenbar nur sehr langsam erreicht.

Versuchsergebnisse und Diskussion.

Kontrollversuche, bei denen von verschieden konzentrierten Viruslösungen ausgegangen wurde, zeigten, daß die durch Extrapolation der Druck-Oberflächenkurve auf den Druck Null erhaltenen „charakteristischen Oberflächen", wenn man sie auf gleiche angewandte Substanzmenge umrechnet, gleich waren. Ebenso ergaben Kontrollversuche, daß die gemessenen Oberflächen innerhalb enger Fehlergrenzen reproduzierbar sind. Die erzeugten Oberflächenfilme der Viren verhalten sich also in dieser Beziehung genau so wie die gut definierten, monomolekularen Oberflächenfilme der Fettsäuren.

Die Ergebnisse unserer Versuche sind in den graphischen Darstellungen der Fig. 1—4 teilweise wiedergegeben. Es ist jedesmal die gemessene Oberfläche in qcm gegen den zugehörigen Druck in Dyn cm^{-1} aufgetragen. Dabei ist zu beachten, daß die Virusfilme etwa doppelt so hoch belastet werden können (nämlich bis 55 Dyn cm^{-1}) als die von Gorter und Grendel (11) und Langmuir und Mitarbeitern (4, 7; 9) untersuchten Filme von Kasein, Hämoglobin, Eialbumin, Pepsin, Gliadin, Insulin usw., ehe die Schichten zusammenbrechen. In üblicher Weise wurde der bei höheren Drucken geradlinige Kurventeil auf den Oberflächendruck Null extrapoliert und die dazugehörige Oberfläche, bezogen auf eine aufgebrachte Substanzmenge von 0,15 mg, als „charakteristischer Flächenwert" ermittelt. Die Konzentrationen wurden bei den einzelnen Versuchen natürlich so gewählt, daß man sich jeweils in einem günstigen Meßbereich befand.

Der wesentliche Teil unserer Ergebnisse befindet sich in Fig. 3, in der die charakteristischen Oberflächenwerte (bezogen auf 0,15 mg aufgebrachte Substanz) der Viruslösung V Bm, V Ld und V Lm in Abhängigkeit vom p_H aufgetragen sind. Man erkennt zunächst deutlich auf jeder Kurve ein Maximum, das für V Bm, V Ld und V Lm bei p_H 5,0, 4,0 und 4,0 liegt. Diese p_H-Abhängigkeit wurde für viele Eiweißkörper, z. B. Kasein, bereits 1926 von Gorter und Grendel (11) und später für Pepsin usw. von Langmuir und Schaefer (4) gefunden. Die Maxima der gespreiteten Flächen fielen dabei mit dem isoelektrischen Punkt (I.E.P.) der Substanzen zusammen. Wir haben daher zunächst vermutet, daß auch bei den hier untersuchten Viren die Lage des Maximums der Spreitungsfläche mit dem I.E.P. zusammenfällt. Mit Hilfe der Elektrophorese

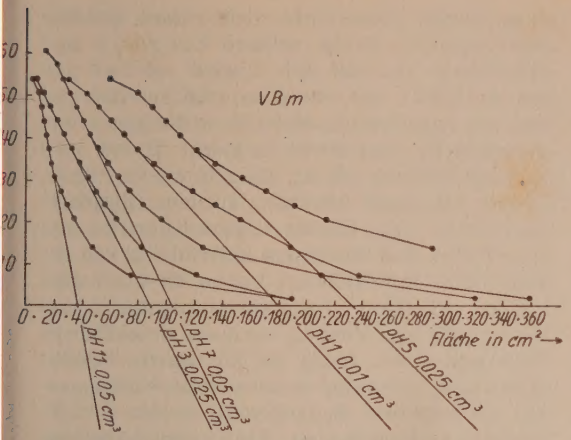


Fig. 1. Typische Kurven der Abhängigkeit der Flächenwerte vom Druck und p_H der Wasserunterlage des Virus der Seidenraupe.

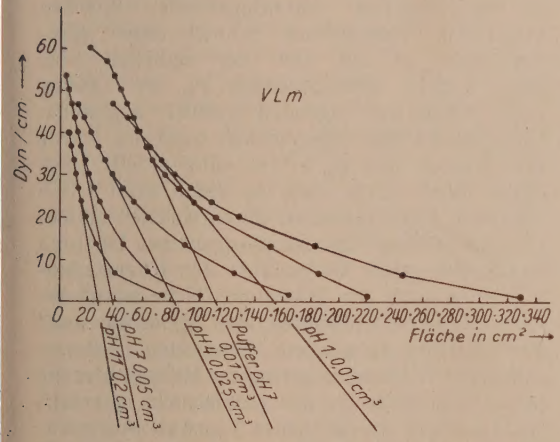


Fig. 2. Typische Kurven der Abhängigkeit der Flächenwerte vom Druck und p_H der Wasserunterlage des Virus der Nonne.

wurden aber in 0,02 mol Azetatpuffer die I.E.P. für V Ld zu $p_H = 5{,}7$, für V Lm und V Bm zu $5{,}3 < p_H < 5{,}6$ bestimmt [Bergold und Schramm (1)]. Es ergibt sich daher keine Übereinstimmung mit den obigen Zahlen. Die Abweichungen scheinen außerhalb der Fehlergrenzen zu liegen. Man muß daher schließen, daß das Zusammenfallen des I.E.P. mit dem Maximum der Spreitung nicht immer notwendig ist, und berücksichtigen, daß die Messung der I.E.P. durch Elektrophorese in einer kolloiden Lösung nativer Eiweißmoleküle erfolgt, in der die Moleküle sicherlich eine andere Gestalt haben als die gespreiteten. Es ist also denkbar, daß durch die Gestaltsveränderung bei der Spreitung Gruppen an die

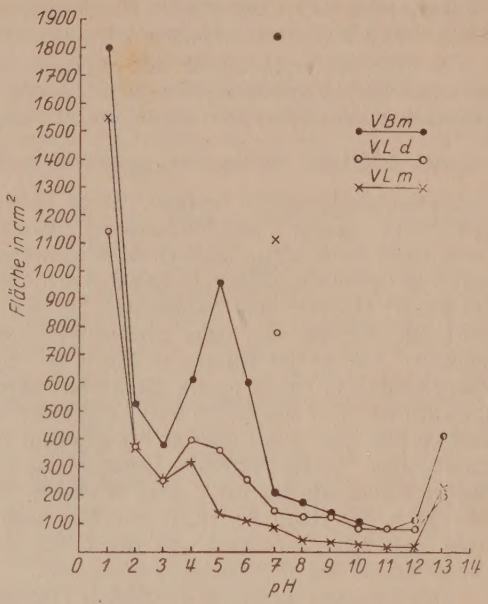


Fig. 3. Die Abhängigkeit der charakteristischen Oberflächenwerte vom V Bm, V Ld und V Lm vom p_H der Wasserunterlage bezogen auf 0,15 mg aufgebrachte Viruslösung.

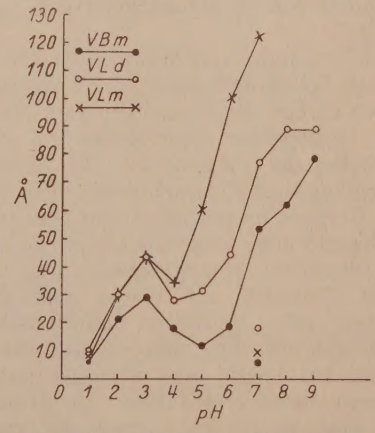


Fig. 4. Die Abhängigkeit der Schichtdicke gespreiteter Virusfilme vom p_H der Wasserunterlage bei V Bm, V Ld und V Lm.

Oberfläche der Moleküle kommen, deren Ladung beim nativen, ungespreiteten Molekül nicht in Funktion tritt. Interessant ist in diesem Zusammenhang die Feststellung von Heuser und Swearingen (14), daß bei Eialbumin die Oberflächenspannung am I.E.P. am kleinsten ist.

Rechts und links vom Maximum findet man in Fig. 3 eine Abnahme des charakteristischen

Flächenwertes und dann wieder ein Ansteigen, das auf der Seite des sauren p_H besonders hoch ist.

In Fig. 3 ist weiterhin für jede Substanz ein isolierter Wert eingetragen, der jedesmal bei p_H 7 gemessen wurde, wobei aber die Wasserunterlage, auf der gespreitet wurde, aus $\frac{1}{50}$ mol Kalium-Natrium-phosphatpuffer bestand. Diese außergewöhnlich großen Oberflächenwerte werden daher nicht durch das p_H, sondern im wesentlichen durch die verhältnismäßig hohe Salzkonzentration verursacht [Gorter und Mitarbeiter (12), Gorter (13)]. Es liegt also nahe anzunehmen, daß auch der Anstieg der Kurven in Fig. 3 bei sehr kleinem und sehr hohem p_H als „Salzeffekt" anzusprechen ist. Um den I.E.P. flockt das Virus im Reagenzglas aus, wenn man es bei höherem p_H gelöst hatte. In den entfernter liegenden p_H-Bereichen beiderseits des I.E.P. wird es löslich. Es ist also in der Nähe des I.E.P. ein Zusammenhang zwischen Löslichkeit und der Größe der charakteristischen Oberfläche zu erkennen.

Das Absinken der charakteristischen Flächenwerte zu beiden Seiten des I.E.P. kann man auf 2 Ursachen zurückführen: Entweder geht ein Teil der zur Spreitung aufgetragenen Substanzmenge gelöst in die Wasserunterlage oder die Schichtdicke ändert sich in Abhängigkeit vom p_H der Unterlage.

Nach Langmuir und Mitarbeitern (4, 7, 9, 10) „hängt die Spreitung wasserlöslicher Proteine zu wasserunlöslichen Monoschichten vom Vorhandensein hydrophober Seitenketten in einigen Aminosäuren der Proteine ab. In wässerigen Lösungen kugeliger Eiweiße müssen diese hydrophoben Gruppen unzugänglich sein, wahrscheinlich in käfigförmige Proteinmoleküle mit hydrophiler Oberfläche eingeschlossen. Das Spreiten von Proteinen auf Wasser bewirkt ein Entflocken oder Entfalten hochorganisierter, symmetrischer Moleküle und ergibt einen Film bestehend aus langen und wahrscheinlich geschlossenen Polypeptid-Ketten. In Abständen entlang dieser Ketten sind hydrophobe Gruppen, welche die Ketten an diesen Punkten an die Luft-Wasser-Schicht verankern, dazwischen bleiben zwischenliegende Abschnitte der Ketten, welche vorwiegend hydrophil sind, frei, um lose Falten im Wasser zu formen." In früheren Arbeiten vertritt Langmuir und Mitarbeiter die Ansicht, daß die Schichtdicke von Eiweißfilmen unabhängig vom p_H der Wasserunterlage bei einem Druck von 16,5 Dyn cm^{-1} immer etwa 16 Å beträgt, trotzdem sich die gespreiteten Flächen z. B. bei Pepsin wie 630:1 verhalten, weil die Dickenbestimmung an abgehobenen Monofilmen stets diesen gleichen Wert ergibt[4]). Später nehmen Langmuir und Mitarbeiter an, daß sich Eiweiß entfernt von seinem I.E.P. nur unvollkommen spreitet und daß sich ungespreitete Moleküle in die gespreitete Monoschicht eingemischt befinden. Damit wird auch die Tatsache erklärt, daß gespreitetes Pepsin, Urease usw. nach Abhebung auf eine Glasplatte noch aktiv sind. Ebenso zeigten Sobotka und Bloch (15), daß Saccharase aktiv bleibt, von der Filme mit Schichtdicken bis zu 45 Å erhalten werden. Ferner entwickeln Langmuir und Waugh (7) eine Theorie, nach der drucklösliche Teile und durch Druck in eine zweite Schicht (Unterfilm) reversibel ausweichende Komponenten (hydrophober Seitenketten) in der Eiweißsubstanz vorhanden sind. Eine widerspruchsfreie Deutung der Abhängigkeit der Schichtdicke vom p_H ist also bisher nicht vorhanden.

Zur Klärung der aufgeworfenen Frage, ob zu verschiedenen charakteristischen Flächen tatsächlich verschiedene Schichtdicken gehören oder ob ein Teil der Substanz bei vom I.E.P. abweichendem p_H in Lösung geht, haben wir folgenden Versuch angestellt: Eine Glasküvette (Querschnitt 6×3 cm) wurde mit Wasser vom p_H 1—13 völlig gefüllt. Der obere Rand wurde nahe an einen etwa 1 mm schmalen Spalt gebracht, durch welchen gerichtetes Licht einer Mikroskoplampe trat. Dadurch wurde der ganze Querschnitt der Küvette unmittelbar unter der Wasseroberfläche scharf beleuchtet. Versuche zeigten, daß, wenn die sonst zur Spreitung verwendete Viruslösung 1:10 verdünnt (0,015 Proz.) in geringster Menge unter die Wasseroberfläche in die Lichtschicht gebracht wurde, sofort ein deutliches Tyndall-Aufleuchten der verdünnten Viruslösung in Form von hellen Wolken zu beobachten war. Nimmt man nun an, daß die Verkleinerung der charakteristischen Oberfläche bei Entfernung vom I.E.P. durch Lösung eines Teiles der Virussubstanz im Wasser zustande kommt, so müßte bei einem p_H von 7 nach Fig. 3 bei V Bm vier Fünftel der aufgebrachten Proteinlösung in die Unterlage absinken. Spreitet man nun auf die gereinigte Oberfläche der Küvette bei p_H 1—13 der Wasserunterlage eine Menge Proteinlösung, die ausreicht, um bei einem Druck von 1,5 Dyn cm^{-1} die Oberfläche gerade zu bedecken und beobachtet dabei die Licht-

[4]) Die Schichtdickenbestimmung erfolgt optisch dadurch, daß auf eine bekannte Anzahl von Bariumstearatschichten (etwa 50) der Monofilm aufgezogen und dann die Veränderung der Interferenzfarbe beobachtet wird.

schicht unmittelbar unter der Oberfläche, so ist bei V Bm und V Ld bei p_H 1—8 bei V Lm bei p_H 1—7 der Wasserunterlage nicht der geringste Tyndall-Effekt zu beobachten. Man bemerkt nur eine deutliche Bewegung nach unten bei schon vor der Spreitung vorhandenen, aufleuchtenden Teilchen, ein Zeichen für das Absinken nur des Lösungsmittels. Wurde nun eine weitere Menge Viruslösung auf die bereits mit einer Schicht völlig bedeckte Oberfläche gebracht, so durchbrach der Tropfen die Schicht und fiel nun in Form einer stark aufleuchtenden Wolke durch die beobachtete Zone. Daraus geht klar hervor, daß, solange eine Viruslösung Platz genug zur Spreitung auf einer Wasserfläche bei einem bestimmten p_H-Bereich hat, kein Eiweiß in die Unterlage absinkt. Man muß daher schließen, daß in dem p_H-Bereich 1—8 (V Bm, V Ld) bzw. 1—7 (V Lm) der Wasserunterlage die Schichtdicken tatsächlich p_H-abhängig sind. Der Versuch zeigt somit einleuchtend den Einfluß des p_H auf die konfigurative Anordnung der Atome im Eiweißmolekül. Es liegt nahe anzunehmen, daß die konfigurative Anordnung weitgehend durch elektrostatische Kräfte zwischen geladenen Atomgruppen (z. B. $—NH_3^+$ bzw. $—COO^-$) bestimmt wird und daß die durch das p_H der Wasserunterlage bewirkten Umladungen auch die Konfigurationsänderungen hervorrufen [vgl. dazu auch Gorter (12) S. 39].

Bei einem p_H von 8 bzw. 9 der Wasserunterlage sieht man bei V Lm bzw. V Bm und V Ld bei mehrfacher Wiederholung des Versuches, daß manchmal ein Teil der aufgebrachten Proteinmenge absinkt und als weiße, geballte oder langgezogene Wolke sehr langsam durch die beleuchtete Schicht durchsinkt, wobei das Aufleuchten immer schwächer wird. Bei p_H 9 (V Lm) bzw. p_H 10—13 (V Bm, V Ld) sieht man bei jedem Versuch deutlich ein Absinken eines Teiles der Viruslösung. Bei p_H 11 scheint am meisten abzusinken, was mit der kleinsten charakteristischen Fläche in diesem Punkt übereinstimmt (Fig. 3). Bei p_H 13 sinkt nur ein kleiner Teil der Substanz in die Unterlage ab.

Aus dem spezifischen Gewicht der Viren, das für V Bm, V Ld und V Lm zu 1,305 bestimmt wurde [Bergold und Hengstenberg (2)], ergeben sich unter Berücksichtigung der Tatsache, daß kein Eiweiß in die Unterlage absinkt, die in Fig. 4 eingetragenen Schichtdicken in Abhängigkeit vom p_H der Wasserunterlage beim Druck Null, also bei p_H 1 für V Bm, V Ld und V Lm eine Schichtdicke von etwa 6, 7,5 und 10 Å, bei p_H 3: 29, 43, 43, bei den I.E.P. 11, 28 und 34 und bei p_H 7: 53, 78 und 125 Å. Für die Werte bei p_H 7 und hoher Salzkonzentration 6, 10 und 18 Å. Ähnliche Werte erhält Gorter und Grendel (11) für Kasein. Zur weiteren Klärung sind optische Schichtdickenmessungen mit H. J. Trurnit, Heidelberg, im Gange, dem wir auch für Literaturhinweise und Diskussionen auf dem Gebiet der Grenzflächenforschung zu Dank verpflichtet sind[5]).

Ferner haben wir versucht, ob sich eine auf p_H 7 gespreitete Fläche ändert, wenn man das p_H unter dem bereits gespreiteten Film durch Daruntespritzen von n/10 HCl abändert[6]). Dabei stand die Fläche unter einem Druck von 1,5 Dyn cm^{-1}, der mit der Langmuir'schen Waage eingestellt wurde. Eine Änderung der Fläche wäre durch wesentliche Verschiebung des Nullpunktes der Waage sehr leicht zu erkennen gewesen. Es war aber nichts dergleichen zu bemerken, d. h. die einmal gespreitete Fläche läßt sich durch Änderung des p_H der Unterlage nicht mehr verändern. Die Beeinflussung muß also während des Spreitens erfolgen. Man könnte durch weitere Auswertung unserer Versuchsergebnisse z. B. im Sinne der Arbeiten von Langmuir und Mitarbeiter versuchen, einige Schlüsse auf die Konstitution dieser Viren zu ziehen. Wir werden gegebenenfalls hierauf noch später zurückkommen. Jedenfalls scheint der in seiner Charakteristik übereinstimmende Verlauf der Kurven bei den 3 untersuchten Insektenviren sowie das nahe Beieinanderliegen der I.E.P. darauf hinzudeuten, daß sie in ihrer Konstitution Ähnlichkeiten besitzen, die sich auch im Röntgenogramm kundtun.

Auf alle Fälle zeigen unsere Versuche, daß durch das Einwirken von Oberflächenkräften im Zusammenhang mit der Einstellung bestimmter p_H-Werte leicht Deformationen auch von Virusmolekülen hervorgerufen werden können, die mit erheblichen Veränderungen im konfigurativen Aufbau verbunden sein müssen. Es liegt nahe anzunehmen, daß derartige Veränderungen auch im lebenden Organismus bei normalen und pathologischen Vorgängen erfolgen.

Zusammenfassung.

Gereinigte und einheitliche Polyeder-Proteinlösungen, die bei Seidenraupen, Schwammspinnern und Nonnen Viruserkrankungen hervorrufen, wurden erfolgreich auf Wasseroberflächen

[5]) Bei den geplanten Versuchen wird sich insbesondere ergeben, ob der Film beim Abheben etwa ziehharmonikaartig auseinandergezogen werden kann.

[6]) Nach Abschluß der Versuche wurde uns eine Arbeit von Bateman und Chambers (16) bekannt, die einen ähnlichen Versuch mit gleichem Ergebnis beschrieben.

gespreitet. Es ergab sich dabei eine sehr hohe Belastbarkeit der Virusfilme und eine Abhängigkeit der Größe der gespreiteten Fläche vom p_H der Wasserunterlage sowie ein Maximum der vom Virus eingenommenen Fläche in der Nähe des isoelektrischen Punktes. Bei p_H 1—7 sinkt kein Protein in die Unterlage ab. Die Proteinschichtdicke muß daher p_H-abhängig sein. Die gemessenen Dicken schwanken zwischen 6 und 125 Å.

* * *

Herrn Wilhelm Spohr danken wir bestens für die Hilfe bei den Messungen.

Schrifttum.

1. G. Bergold und G. Schramm, Biol. Z. **62**, 115 (1942).
2. G. Bergold und J. Hengstenberg, Kolloid-Z. **98**, 304 (1942).
3. Seastone, J. gen. Physiol. **21**, 621 (1938), zit. aus M. A. Lauffer und W. M. Stanley, Chem. Rev. **24**, 303 (1939).
4. I. Langmuir und V. J. Schaefer, Chem. Rev. **24**, 181 (1939).
5. R. Brill, Z. Elektrochem. **44**, 459 (1938).
6. G. Bergold, Biol. Z. **61**, 158 (1941).
7. I. Langmuir und D. F. Waugh, J. Amer. chem. Soc. **62**, 2771 (1940).
8. I. Langmuir und V. J. Schaefer, J. Amer. chem. Soc. **59**, 2400 (1937).
9. I. Langmuir, Proc. Royal Soc. London **170**, 1 (1939).
10. I. Langmuir, V. J. Schaefer und D. Wrinch, Science **85**, 76 (1937).
11. E. Gorter und F. Grendel, Trans. Faraday Soc. **22**, 477 (1926).
12. E. Gorter, H. v. Ormondt und Th. M. Meijer, Biochem. J. **29**, 38 (1935).
13. E. Gorter, Trans. Faraday Soc. **33**, 1125 (1937).
14. E. A. Heuser und Swearingen, J. physic. Chem. **45**, 644 (1941).
15. H. Sobotka und E. Bloch, J. physic. Chem. **45**, 9 (1941).
16. J. B. Bateman und L. A. Chambers, J. physic. Chem. **45** (1941).

Aus dem Laboratorium für Elektronenoptik) der Siemens & Halske A. G., Berlin.*

Die Ausmessung der Tiefe übermikroskopischer Objekte.**)

Von H. O. Müller.

(Eingegangen am 6. Februar 1942)

I. Das stereoskopische Bild und seine Vermessung.

Die Tiefenwahrnehmung, das räumliche Sehen, beruht auf der Verschiedenheit der in beiden Augen entworfenen Netzhautbilder (1), die darauf zurückzuführen ist, daß die Augen den betrachteten Gegenstand von verschiedenen Punkten aus sehen. Setzt man an die Stelle der Augen Objektive einer photographischen Kammer, so werden von diesen auf einer Platte zwei Bilder erzeugt, die praktisch dieselben Unterschiede zeigen wie die Netzhautbilder. In Fig. 1 seien die drei Punkte P_1, P_2 und P_3 durch photographische Objektive A und B, deren Abstand b als Basis bezeichnet wird, auf den Platten ($\mathfrak{B}'$) und ($\mathfrak{B}''$) abgebildet. Ordnet man diese photographischen Bilder in der Ebene $\mathfrak{B}'\mathfrak{B}''$ so an, daß die von den Punkten P_1, P_2, P_3 nach A und B gehenden Strahlen die Bilder in den Punkten $P_1' P_2' P_3'$ und $P_1'' P_2'' P_3''$ schneiden, und setzt man wiederum die Augen an die Stelle von A und B, so kann man jetzt die Objekte entfernen und erhält in dem aus den beiden Bildern entstehenden virtuellen Bild annähernd den gleichen körperlichen Eindruck wie vorher im unmittelbaren Anblick der Natur. Zur bequemeren Betrachtung wird dabei meist ein Linsenstereoskop (1) (2) verwendet, das im wesentlichen die Schwierigkeiten beseitigt, die infolge der engen Beziehung zwischen Akkomodation und Konvergenz der Augen bei der stereoskopischen Vereinigung zweier Stereohalbbilder in direkter Betrachtung auftreten.

Die zusammengehörigen Punkte in stereoskopischen Aufnahmen liegen also so zueinander, daß sie als Raumpunkte erscheinen. Entsprechend können nun auch nachträglich auf den Teilbildern Marken so angebracht werden, daß sie bei stereoskopischer Betrachtung beide zu einer räumlich gesehenen Meßmarke M zusammenschmelzen. Durch bewegliche Anordnung der Marken R und L (Fig. 2b) ist es möglich, der Meßmarke M beliebige Lagen im Raum zu geben und mit ihr das Objekt auch der Tiefe nach abzutasten und auszumessen. Das Meßprinzip soll an dem sogenannten Stereomikrometer in Fig. 2a kurz erörtert werden. Als Hilfsmittel dient ein Meßstab, an dem ein fester Zeiger Z_1 und ein mittels

*) Für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse möchte ich den Herren Dr. B. v. Borries und Dr. E. Ruska herzlichst danken.

**) D 83. Arbeit zur Erlangung des Grades eines Doktor-Ingenieurs der Technischen Hochschule Berlin (gekürzt).

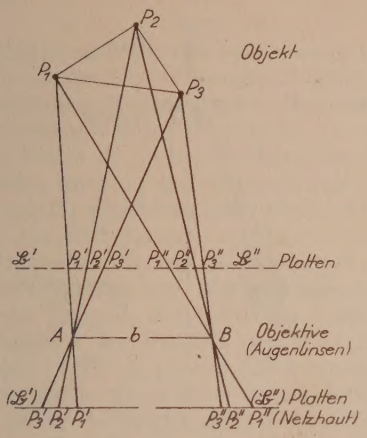


Fig. 1. Schema der stereoskopischen Abbildung von Raumpunkten.

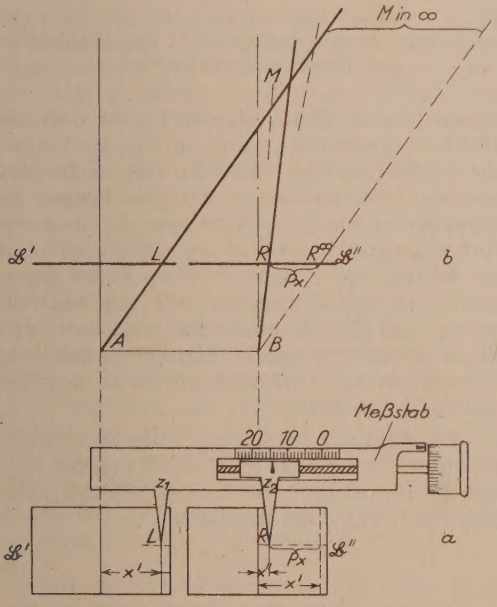


Fig. 2. Ausmessung der Tiefe in stereoskopischen Bildern. a) Stereo-Mikrometer zur Messung von Parallaxen. b) Strahlengang bei der Ausmessung der Parallaxen nach a) mit Hilfe der „wandernden Marke" M.

Meßschraube seitlich verschiebbarer Zeiger Z_2 angebracht sind. Der Stab wird so auf ein im Stereoskop betrachtetes Bildpaar gelegt, daß die Spitzen L und R der Zeiger als Marken auf beliebige zusammengehörige Bildpunkte eingestellt werden können. Für den Beobachter verschmelzen die Bildmarken L und R zu einer räumlich gesehenen Marke M, die bei der Verschiebung des Zeigers Z_2 und damit von R nach links (Fig. 2b) auf den Beobachter zu und bei einer Verschiebung von R nach rechts in entgegengesetzter Richtung wandert. Die seitliche Bewegung der rechten Bildmarke hat also eine Bewegung der Raummarke M nach der Tiefe zur Folge und die an der Meßschraube ablesbare Größe $p_x = x' - x''$ (vgl. Fig. 2a) der seitlichen Bewegung, die Seitenparallaxe, ist ein Maß für die Tiefenlage der Marke. Läßt man die wandernde Marke nacheinander auf zwei räumlich hintereinander liegenden Punkten des Stereobildes aufsitzen, so ergibt sich aus der Differenz der Ablesungen der Tiefenabstand der Punkte.

Der Stereokomparator nach Pulfrich, der ein binokulares Mikroskop zur Betrachtung besitzt, unterscheidet sich von der oben besprochenen Anordnung darin, daß für die seitliche x-Richtung nicht die Marken auf den Bildern, sondern die Bilder relativ zu den feststehenden Marken bewegt werden. Die Objektive entwerfen reelle Bilder von Ausschnitten der Stereogramme in der Ebene der Meßmarken L und R, die zwischen Objektiv und Okular angebracht sind.

Für den Fall, daß es nicht auf eine Bestimmung der absoluten Tiefenlage des Objektes ankommt, sondern nur die Tiefendifferenzen von Interesse sind, läßt sich die Berechnung aus der Messung der Seitenparallaxen etwas vereinfachen.

Es sei ausgegangen von dem Normalfall der Stereophotogrammetrie, bei dem zwei Aufnahmen senkrecht zu einer Basis b mit gleicher Bildweite aufgenommen werden (3). Die Raumkoordinaten x, y, z eines Geländepunktes P werden dabei aus den dazugehörigen Bildkoordinaten x', x'', z', ferner der Standlinie b (Basis: Abstand der beiden Aufnahmeobjektive) und der Bildweite a' be-

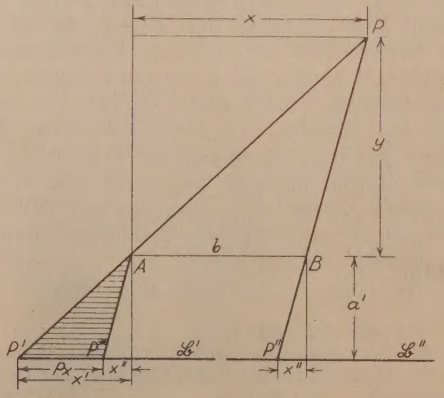


Fig. 3. Normalfall der Stereo-Photogrammetrie.

stimmt, und die Aufnahmeplatten werden in ein und derselben Ebene liegend angenommen. Für die Ermittlung der Entfernung y ist in Fig. 3 der Normalfall dargestellt. Wenn durch A zu dem rechten Aufnahmestrahl BP eine Parallele gezogen wird, so entstehen zwei ähnliche Dreiecke: 1. ΔABP und 2. das schraffierte Hilfsdreieck AP^*P' mit der Grundlinie P^*P', die gleich der Seitenparallaxe $p_x = x' - x''$ ist. Aus der Ähnlichkeit ergibt sich:

$$y = \frac{b \cdot a'}{p_x}. \qquad [1]$$

Zur Ermittlung der Tiefe eines Objektes (in Abhängigkeit von der Seitenparallaxe p_x), dessen Ausdehnung in Richtung der y-Achse gering ist gegenüber dem Abstand y von der Standlinie, muß der Ausdruck [1] nach p_x differenziert werden.

$$dy = -\frac{b \cdot a'}{p_x^2} dp_x. \qquad [2]$$

Mit Gleichung [1] ist dann der absolute Betrag von dy

$$dy = \frac{y^2}{ba'} dp_x. \qquad [3]$$

Außerdem kann unter diesen Verhältnissen mit einer für alle Objektpunkte gleichen Vergrößerung V (bzw. Verkleinerung) gerechnet werden, so daß die Gleichung [3] mit $a' = y \cdot V$ die Form

$$dy = \frac{y}{b \cdot V} \cdot dp_x \qquad [4]$$

annimmt.

Anschließend sollen nun die Verhältnisse im Übermikroskop betrachtet werden. Im Gegensatz zu den üblichen lichtoptischen Stereoaufnahmen, bei denen das Objekt im allgemeinen feststeht, wird im Übermikroskop nicht mit zwei Objektiven oder mit ortsbeweglichen Abbildungssystemen, sondern mit einem feststehenden Linsensystem und einem beweglichen Objekt gearbeitet[1]). Das Objekt kann so angeordnet werden, daß es aus der Normalebene zur optischen Mikroskopachse heraus nach beiden Seiten um je den halben Konvergenzwinkel γ schwenkbar ist (4). Von jeder Lage des Objektes wird nacheinander eine Aufnahme gemacht (5), so daß auf diese Weise ein Stereobildpaar entsteht, das ebenso wie ein mit parallelen Achsen aufgenommenes mit Hilfe des stereophotogrammetrischen Verfahrens räumlich ausgemessen werden kann[2]). Da es nur auf die relative Lage des Objektes zum Objektiv ankommt, ist es gleich, ob das Objekt oder das Objektiv geschwenkt wird. In Fig. 4 ist daher die Darstellung der Klarheit halber so gewählt, daß das Übermikroskop um das Objekt geschwenkt ist und beide Stellungen, die für je eine Aufnahme gelten, den Winkel γ einschließen. Daß die Platten nicht beide in einer Ebene liegen, sondern um den Konvergenzwinkel gegeneinander geneigt sind (Fig. 4), muß dabei bedacht werden. Zunächst sollen parallele Platten vorausgesetzt werden, um den direkten Anschluß an den Normalfall zu erleichtern.

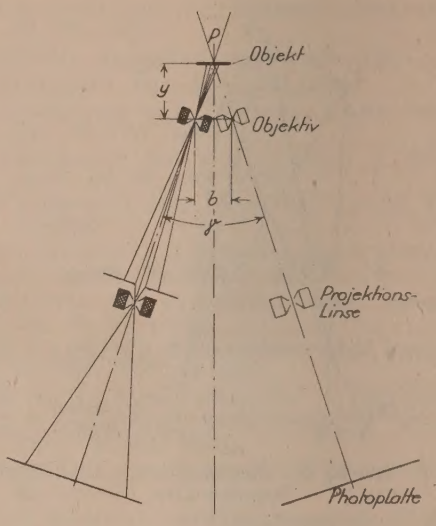


Fig. 4. Schema einer Stereo-Aufnahme im Übermikroskop. (Objekt feststehend, Übermikroskop geschwenkt gezeichnet.)

Zwischen der Entfernung y des Objektpunktes (Konvergenzpunkt der Achsen) von der Basis und der Basislänge b (Abstand der Objektive) besteht nach Fig. 4 die Beziehung

$$b = 2\, y \operatorname{tg} \frac{\gamma}{2}. \qquad [5]$$

Damit lautet die Gleichung [4] für die Tiefendifferenz des Objektes nach Übergang von den Differentialen zu den Differenzen

$$\Delta y = \frac{\Delta p_x^*}{2 \operatorname{tg} \frac{\gamma}{2} \cdot V}. \qquad [6]$$

Darin ist für die gemessene Größe Δp_x der auf den Normalfall korrigierte Wert Δp_x^* geschrieben. Mit dem Wert

$$\Delta p_x^* = \frac{\Delta p_x}{\cos \gamma/2} \qquad [7]$$

lautet dann die Gleichung [6] für die Tiefen-

[1]) Siehe Abschnitt II.

[2]) Das stereophotogrammetrische Verfahren wurde zum erstenmal bei übermikroskopischen Bildern angewendet von W. Eitel und E. Gotthardt, Naturwiss. 28, 367 (1940).

differenz $$\Delta y = \frac{\Delta p_x}{2 \sin \gamma/2 \cdot V}$$ [8]

Nach Gleichung [8] ist die Ausmessung von Objekttiefen ohne Schwierigkeiten möglich, wenn die Parallaxendifferenzen nach Messungen mit dem Stereokomparator[4]) vorliegen.

Die Tiefen der übermikroskopischen Stereoaufnahmen wurden unter Zugrundelegung der in Gleichung [8] gegebenen Beziehung ermittelt.

Bei der Betrachtung der Stereobilder unter dem Stereoskop ist der Tiefeneindruck um so stärker, je größer der Konvergenzwinkel und damit die Basis bei der Aufnahme gewählt war. Ein Vergleich der Fig. 21a ($\gamma = 10^0$) und der Fig. 8 ($\gamma = 1{,}5^0$) zeigt diesen Effekt eindeutig.

Aber genau so, wie es für das stereoskopische Sehen in der Lichtoptik viele Gebrauchsinstrumente — z. B. Feldstecher und Scherenfernrohr — gibt, bei denen sich die Betrachtungsbasis von der Aufnahmebasis unterscheidet und damit eine Veränderung der Tiefenwahrnehmung um ein Vielfaches, bei Luftbildaufnahmen sogar um mehrere tausendmal herbeigeführt wird, ohne daß das Auge es infolge seiner großen Anpassungsfähigkeit als störend empfindet, kann man auch bei der stereoskopischen Betrachtung von übermikroskopischen Bildern Abweichungen vom Konvergenzwinkel in ziemlich weiten Grenzen zulassen. Das ist darum wichtig, weil infolge des gegebenen Augenabstandes bzw. begrenzten Linsenabstandes des vorhandenen Stereoskopes der Abstand der Stereobilder unabhängig davon, unter welchen Vorbedingungen die Aufnahmen gemacht worden sind, beim Betrachten nur in geringen Grenzen verändert werden kann; in jedem Fall wird aber eine zutreffende Raumvorstellung vermittelt. Auch die Tiefenausmessung wird davon nicht betroffen, da im Stereokomparator die Parallaxen exakt ausgemessen werden und die weitere Berechnung der Tiefen unabhängig von dem visuellen Tiefeneindruck ist.

II. Die Herstellung stereoskopischer Bilder im Übermikroskop.

Als wichtigste Vorbedingung für die Herstellung stereoskopischer Bilder sowohl bei verkleinerter als auch bei vergrößerter Abbildung ist zu fordern, daß alle Punkte des Objektes in gleicher Schärfe wiedergegeben werden. In der Lichtoptik bestehen daher in der verkleinerten Abbildung, z. B. in der Landschafts- oder auch z. T. in der Nahphotographie, bei der oberhalb eines von dem jeweiligen Objektiv abhängigen Mindestabstandes alle Objektpunkte genügend scharf abgebildet werden können, keinerlei Schwierigkeiten. In der Mikrophotographie mit Lichtstrahlen dagegen macht sich die fehlende Tiefenschärfe so stark bemerkbar, daß eine stereoskopische Darstellung mikroskopisch kleiner Dinge nur wenig Bedeutung erlangt hat. Hier führt das Übermikroskop, das sich durch seine etwa 500mal höhere Tiefenschärfe (16) gegenüber dem Lichtmikroskop auszeichnet, besser zum Ziel, zumal es in letzter Zeit gelungen ist, durch Erhöhung der Elektronenstrahlspannung die Durchdringungsfähigkeit dickerer Objektschichten zu steigern (8), so daß dadurch auch der Wunsch nach dem Erkennen des räumlichen Aufbaues verstärkt auftritt.

a) Neigung des Objektes gegen die Strahlachse des Mikroskopes.

Für die praktische Herstellung stereoskopischer Aufnahmen im Übermikroskop können verschiedene Wege beschritten werden. Wie bereits oben kurz erwähnt, kann man nach einem älteren Vorschlag von E. Ruska (4), wie M. v. Ardenne erstmalig zeigte (5), die beiden stereoskopischen Bilder dadurch gewinnen, daß man das Objekt nach der ersten Aufnahme um den Konvergenzwinkel gegenüber der Strahlachse kippt und dann die zweite Aufnahme mit demselben Objektiv folgen läßt. Von weiteren Vorschlägen (9), die dahin gehen, zur Abbildung wie meist in der Lichtoptik zwei feststehende, aber unter verschiedenen Winkeln gegenüber dem Objekt angeordnete Objektive zu verwenden, sind praktische Ergebnisse noch nicht bekannt geworden.

1. Stereokopf zur Aufnahme der Teilbilder mit Ausschleusen des Objekts. Zum Kippen des Objektes gegenüber der optischen Achse zwischen den beiden Teilaufnahmen wurde anfangs der speziell für die Kippbewegung eingerichtete Objektträgerkopf aus dem Vakuumraum des Übermikroskopes herausgenommen. Bei den vorliegenden Untersuchungen kam zunächst ein „Stereokopf" zur Verwendung, der mit demselben Prinzip zur Durchführung der Objektkippung arbeitet, wie die unter (5) mitgeteilte Ausführungsform, der aber insofern davon abweicht, als hier nach der ersten

[3]) Die gleiche Beziehung ist auf Grund einer anderen Ableitung von E. Gotthardt angegeben und nachgeprüft worden.

[4]) Für die Parallaxenausmessung wird der Einfachheit halber nur der Stereokomparator genannt. Für die Bildausmessung ist aber außerdem in den Fällen, in denen das Negativ dünn und beim Abzug infolge Verwendung eines härteren Papiers bessere Kontraste an den auszumessenden Kanten erzeugt werden konnten, ein Stereomikrometer zusammen mit einem Spiegelstereoskop verwendet worden.

Teilaufnahme nicht das Objektiv mit dem fest darin eingebauten Objektträgerkopf herauszunehmen ist, sondern das auch für normale Aufnahmen am Übermikroskop bewährte einfache Schleusprinzip zur Anwendung kommt, bei dem das Objektiv an seinem Platze verbleibt (7). In Fig. 5 ist der benutzte Stereokopf wiedergegeben.

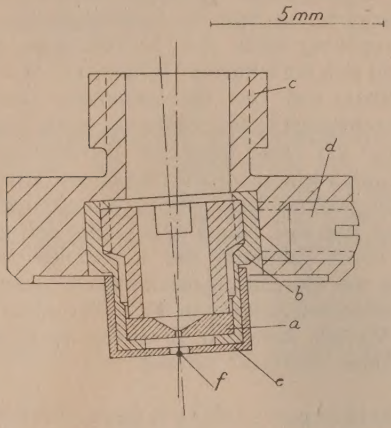


Fig. 5. Stereokopf für Übermikroskop.
a) Objektträgerblende,
b) Drehbare Blendenfassung,
c) Halter mit geneigter Auflage für b,
d) Befestigungsschraube,
e) Kappe,
f) Silberdraht.

Er ist einer älteren Ausführungsform von B. v. Borries ähnlich und wurde vom Verfasser bezüglich der Einstellgenauigkeit und der mechanischen Sicherheit (s. unten) zur vorliegenden Form weiterentwickelt sowie mit einer unter IIc beschriebenen Vorrichtung zur Fixierung der Kipprichtung im Endbild versehen.

Der Kopf kann in die normale Einschleuspatrone des Mikroskopes eingeschraubt werden und ist für verschiedene Konvergenzwinkel hergestellt worden. Die Objektträgerblende *a* ist in eine Blendenfassung *b* eingelegt und mit einer Ringschraube festgehalten. Die Blendenfassung sitzt um den halben Konvergenzwinkel gegen die Achse geneigt in einem besonderen Kopf *c* der Objektpatrone, in dem sie um ihre geneigte Achse so gedreht werden kann, daß die Blendenbohrung mit dem darüberliegenden Objekt immer auf der Patronenachse liegt. Die Schraube *d* dient zur Befestigung. Nachdem eine Aufnahme von dem Objekt hergestellt ist, wird die Patrone mit dem Stereokopf aus dem Übermikroskop ausgeschleust und die drehbare Blendenfassung *b* um 180° um seine geneigte Achse gedreht. Diese Drehbewegung führt, wie an Fig. 5 leicht zu erkennen ist, zugleich die gewünschte Änderung der Objektlage gegenüber der optischen Achse herbei. Danach wird der Stereokopf zur zweiten Teilaufnahme von demselben Bildausschnitt wieder in das Übermikroskop eingeschleust.

Die untere Fläche, mit der der Kopf *c* auf dem Objektivpolschuh aufsitzt, wurde mit einer Eindrehung versehen, so daß nur noch außen ein schmaler Rand als Auflagefläche übrig bleibt. Dadurch wird die Wahrscheinlichkeit, daß infolge eines auf dem Objektivpolschuh einseitig liegenden Fremdkörpers eine Schiefstellung des Stereokopfes und damit eine Fälschung des Konvergenzwinkels eintritt, stark vermindert. Die Eindrehung ist auf ihrem Grunde verspiegelt und trägt zwei um 180° gegenüberliegende Strichmarken. Die drehbare Blendenfassung sowie die Kappe *e* tragen ebenfalls je eine auf einer Mantellinie der zylindrischen Fläche verlaufende Marke. Bei der Einstellung der Blendenfassung in die eine oder davon um 180° verschiedene Lage kann ihre Strichmarke im Spiegel gesehen und mit der darauf eingeritzten Marke mit großer Genauigkeit in Übereinstimmung gebracht werden.

In den meisten Fällen werden übermikroskopische Stereoaufnahmen lediglich mit dem Ziel angefertigt, einen allgemeinen Eindruck vom räumlichen Aufbau eines Objektes zu erhalten, ohne daß die für eine photogrammetrische Ausmessung notwendige Genauigkeit in der Bestimmung des Konvergenzwinkels verlangt wird. Als Vorbedingung für das Gelingen einer solchen Aufnahme ist außer einer genügenden und gleichmäßigen Bildschärfe in erster Linie zu fordern, daß das Objekt seine Lage gegenüber dem Stereokopf sowie seine Gestalt zwischen beiden Teilaufnahmen nicht verändert. Statt der für übermikroskopische Zwecke fast ausschließlich als Objektträger (10) verwendeten Kollodiumfilme verwendet man zweckmäßig Aluminiumoxydfilme. Diese besitzen eine größere Widerstandsfähigkeit gegen mechanische Beanspruchungen, z. B. die Luftbewegung beim Ein- und Ausschleusen, sowie gegen den Einfluß höherer Temperaturen, welche infolge erhöhter Absorption von Strahlelektronen bei dicken Objekten sowie durch übermäßige Steigerung der Stromstärke des bestrahlenden Bündels im Objekt auftreten können.

Eine Reihe durch das Ausschleusen bedingter Erschwerungen bei der Herstellung hochwertiger stereoskopischer Aufnahmen veranlaßten den Verfasser, einen Stereokopf zu entwickeln, bei dem die beiden Teilbilder nunmehr ohne Ausschleusen des Objektes und auch ohne Ausschalten des Elektronenstrahls aufgenommen werden können.

2. Stereokopf zur Aufnahme der Teilbilder ohne Ausschleusen des Objektes. Eine Schwenkvorrichtung, bei der das unter Vakuum befindliche Objekt von außen um den Konvergenzwinkel gekippt werden kann, ist 1. für das magnetische von M. v. Ardenne (9) und 2. für das elektrostatische Elektronenmikroskop von H. Mahl (12) angegeben worden.

Für die vorliegenden Zwecke war ein Neuentwurf erforderlich, der sich von diesen älteren Lösungen in folgender Weise unterscheidet. Im Gegensatz zu der beim magnetischen Mikroskop bisher benutzten Anordnung bleibt das Objektiv beim Schleusvorgang an seinem Platz, und die Objektpatrone wird mittels eines konischen Schliffes ausgewechselt. Die ohnehin vorhandene Vorrichtung zur Verschiebung der Patrone in achsialer Richtung wird dabei zur Kippung des Objektes benutzt (12), so daß besondere Betätigungsvorrichtungen entfallen konnten. Im Gegensatz zu der beim elektrostatischen Mikroskop benutzten Anordnung (12) wurde von dem zur Erhöhung der Erschütterungsfestigkeit bereits bewährten Verfahren einer federnden Anpressung des Stereokopfes an das Objektiv Gebrauch gemacht und die Anordnung so getroffen, daß das Objekt dem Objektiv zur Ausnutzung der möglichen kleinen Brennweiten (hohe Vergrößerung!) weit genähert werden konnte.

Der nach einigen Vorversuchen zur praktischen Anwendung gelangte Stereokopf ist in Fig. 6a im Schnitt gezeichnet. Er wird in die federnde Buchse 10 der Objektpatrone 11 wie ein normaler Objektträgerkopf eingeschraubt und in den Vakuumraum des Übermikroskopes eingeschleust. Die Objektträgerblende 1 ist in die Kippfassung 2 eingeschraubt, die mittels zweier an beiden Seiten angebrachter Achsen 5 innerhalb des Stereokopfes 3 gegen die Strahlachse kippbar gelagert ist. Der Kippwinkel ist gleich dem halben Achsenkonvergenzwinkel nach beiden Seiten der Mittellinie, die hier zugleich die Apparat- und Elektronenstrahlachse darstellt. Als Anschläge für die beiden Endstellungen dienen dabei die Schrauben 4, die vorn konisch zulaufen, so daß der Kippwinkel in kleinen Grenzen verändert werden kann. Zur Messung des Konvergenzwinkels wird eine spiegelnde Objektträgerblende in die Fassung geschraubt und die Reflexion eines Lichtstrahles zur Anzeige ausgenutzt. Damit das Objekt während des Kippvorganges an derselben Stelle bleibt und nicht nach dem Kippen mit Hilfe der Objektverschiebung völlig neu eingestellt zu werden braucht, ist die Objektträgerblende 1 so angeordnet, daß die Blendenbohrung

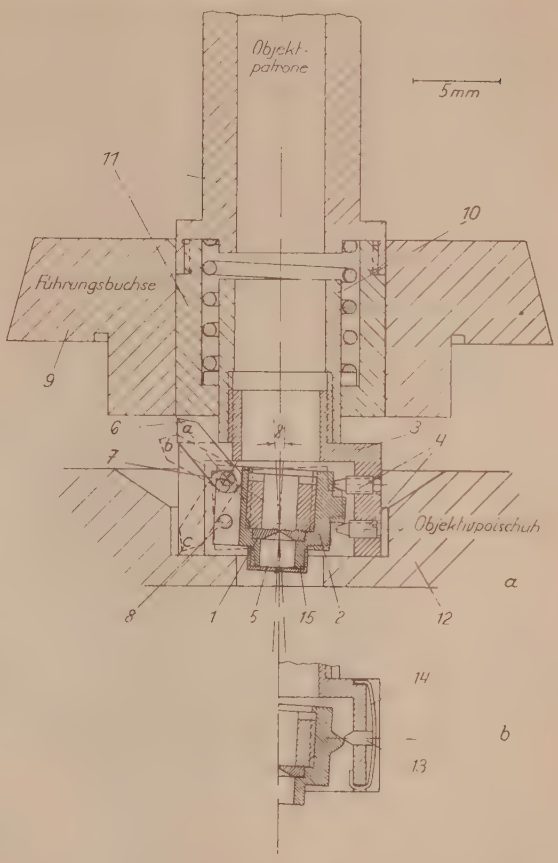


Fig. 6. Stereokopf zum Betrieb ohne Ausschleusen des Objektes zwischen den Teilaufnahmen.

1 Objektträgerblende, 2 Kippfassung, 3 Stereokopf, 4 Anschlagschraube, 5 Kippachsen, 6 Kipphebel, 7 Achse für Kipphebel, 8 Anschlagstift, 9 Führungsbuchse, 10 federnde Buchse, 11 Objektpatrone, 12 Objektivpolschuh, 13 Stift, 14 Feder, 15 Kappe.

mit dem darüber befestigten Objekt auf der Kippachse liegt. Für die Anfertigung von Stereoaufnahmen geht man in folgender Weise vor: Die Kippfassung 2 wird nach Fig. 6a rechts herum so gekippt, daß sie an die untere Anschlagschraube 4 stößt. Der Hebel 6 wird nach oben gelegt, wobei sein Ende in dem Spalt zwischen dem Stereokopf 3 und der Objektpatrone 11 verschwindet (Stellung *a*). Dann wird die Patrone mit eingeschraubtem Stereokopf in das Übermikroskop eingeschleust (7a) und mit Hilfe eines Objekttriebes durch eine zur Objektverschiebung dienende Führungsbuchse 9 hindurch nach unten bewegt und dabei der Stereokopf auf die Gleitfläche des Objektivpolschuhs gedrückt. Dabei gibt die federnde Buchse 10 nach, bewegt sich in die Patrone hinein, und der Spalt zwischen 3 und 11

wird so klein, daß sich der Hebel 6 aus der Stellung *a* in die Stellung *b* bewegt. Das erste Stereobild kann aufgenommen werden. Danach wird die Objektpatrone 11 durch Betätigung des Objekttriebes ein Stück nach oben gezogen, wobei der Hebel 6 an der unteren Fläche der Führungsbuchse anschlägt und im Verlaufe der weiteren Aufwärtsbewegung in Stellung *c* umgelegt wird, gegen den Anschlagstift 8 drückt und dabei die Kippfassung 2 in die andere Kipplage schwenkt, die durch den oberen Anschlag 4 begrenzt ist. Zur Sicherung der Endlagen der Kippfassung in beiden Kippstellungen dient als Raste der mit der Feder 14 angedrückte Stift 13, dessen Wirkungsweise aus Fig. 6b hervorgeht, wo ein gegen 6a um 30° versetzter Schnitt gezeichnet ist. Nunmehr kann die zweite Stereoaufnahme hergestellt werden, nachdem der Stereokopf wiederum federnd gegen den Objektivpolschuh gedrückt ist. Zum Aufsetzen der unten näher beschriebenen, mit einem Richtungsdraht versehenen Kappe 15 (Fig. 5e) für die Feststellung der Basisrichtung trägt die Kippfassung 2 nach unten einen kleinen Ansatz.

Mit dem Stereokopf konnten stereoskopische Aufnahmen in wesentlich kürzerer Zeit hergestellt werden als mit dem in Fig. 5 wiedergegebenen, da mit der Zwischenschleusung zugleich die oben erwähnten Erschwerungen und Kontrollmessungen fortfielen und Objektveränderungen zwischen beiden Aufnahmen merklich seltener auftraten.

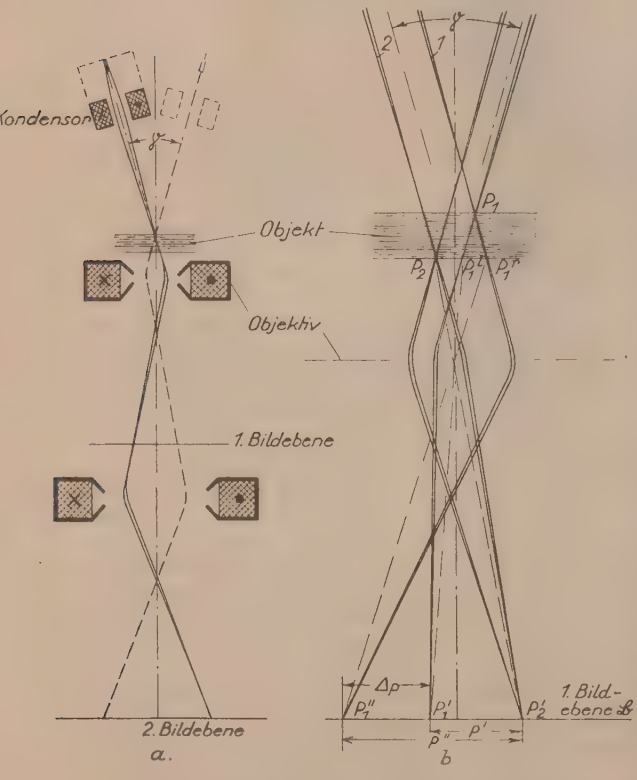


Fig. 7. Wirkungsweise des Stereo-Kondensors:
a) Ausschwenken um den Konvergenzwinkel und Strahlengang im Übermikroskop.
b) Stereoskopische Abbildung räumlich angeordneter Punkte.

b) Neigung des Bestrahlungsteils gegen den Abbildungsteil des Mikroskopes (Stereokondensor).

Zur Herstellung hochvergrößerter stereoskopischer Bilder im Übermikroskop wurde ferner vom Verfasser ein neuer Weg angegeben, der ohne Verwendung besonderer Stereopatronen mit einfacheren Mitteln zu brauchbaren Ergebnissen führt. Im Gegensatz zu anderen Vorschlägen (9) wird hier ohne Verwendung eines Doppelobjektivs durch die Ausnutzung der Tatsache, daß die lichte Öffnung des Objektivs erheblich größer ist als der beaufschlagte Objektivbereich, im normalen Durchstrahlungs-Übermikroskop eine Stereowirkung erzielt. Die Änderung der Abbildungsrichtung zwischen den beiden Aufnahmen um den Konvergenzwinkel wird durch ein Kippen des Bestrahlungsapparates um das Objekt herbeigeführt, wie es in Fig. 7a für die Vergrößerung in zwei Stufen dargestellt ist. Dabei konnte die betriebsmäßig zum Zentrieren des Elektronenstrahles bei dem Siemens-Übermikroskop vorhandene Bewegungsmöglichkeit mit Erfolg verwendet werden. Wie die Stereowirkung zustande kommt, zeigt Fig. 7b, in der der Strahlengang in Objekt und Objektiv bis zur 1. Bildebene vergrößert herausgezeichnet ist. Die in verschiedenen Entfernungen vom Objektiv liegenden Objektpunkte P_1 und P_2 werden infolge der für das Übermikroskop charakteristischen, hier angedeuteten kleinen Bestrahlungsaperturen (16) in praktisch gleicher Schärfe abgebildet, als ob sie beide in einer Ebene lägen. Man kann sich also für die Abbildung den Punkt P_1 von dem bestrahlenden Bündel in die Ebene von P_2 heruntergeprojiziert denken. Je nachdem, in welcher Richtung das Strahlenbündel auf das Objekt trifft, wird die Projektion des Punktes P_1 an einer anderen Stelle der Ebene von P_2 liegen und in einem entsprechend anderen Abstand von dem Punkt P_2 im Endbild abgebildet werden. In Fig. 7b sind zwei Bestrahlungsrichtungen gezeichnet, die den Konvergenzwinkel γ einschließen. Die dazugehörigen Projektionen des Punktes P_1 in der Ebene von P_2

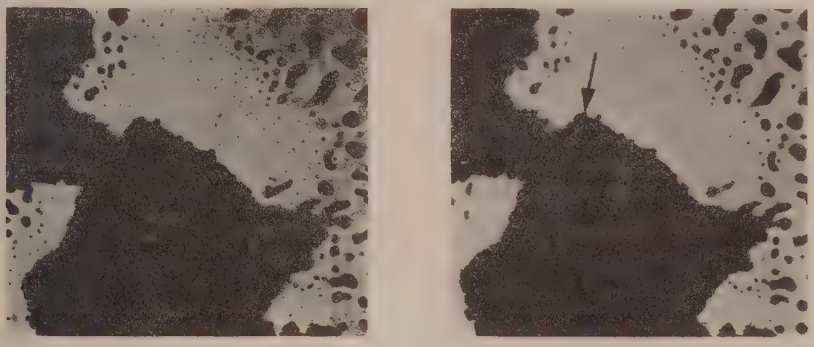
tragen die Bezeichnung $P_1{}^l$ und $P_1{}^r$. Werden in einer solchen Anordnung nun zwei Aufnahmen mit verschiedenen Bestrahlungsrichtungen hergestellt (in der Bildebene $\mathfrak{B}$), so ist auf dem einen Bild der Abstand p' des Punktes $P_1{}'$ von $P_2{}'$ ein anderer als der Abstand p'' des Punktes $P_1{}''$ von $P_2{}'$ auf dem anderen Bilde. Die Bilder vermitteln unter dem Stereoskop einen räumlichen Eindruck von dem Objekt und können als Grundlage für eine Tiefenausmessung im Stereokomparator dienen, da die im Objekt auftretende Parallaxendifferenz $\overline{P_1{}^l\, P_1{}^r}$ bei der Vermessung der vergrößerten Bilder als

$$\Delta p = V \cdot \overline{P_1{}^l\, P_1{}^r}$$

auftritt.

Die Bestimmung des Winkels zwischen beiden Bestrahlungsrichtungen erfolgt dadurch, daß man den Strahl bei ausgeschalteter Objektivspule auf den Zwischenbild-Leuchtschirm fallen läßt. Aus dem gegenseitigen Abstand der zu beiden Strahlrichtungen gehörigen, dort sichtbaren Leuchtflecke und der Entfernung des Zwischenbildschirmes von der Objektblende ergibt sich dann der Konvergenzwinkel.

Als Beispiel für ein auf diese Weise hergestelltes Stereobildpaar diene die Fig. 8, in der dasselbe Objekt wie in Fig. 21 a — allerdings nach längerer Bestrahlung und stark abgedampfter Silberschicht sowie in etwas anderer Lage im Bild[5]) — wiedergegeben ist. Der Konvergenzwinkel betrug



6677/41 6676/41

Fig. 8. Schmirgelkörner mit Silber bestäubt (vgl. Fig. 20). Aufnahme mit Stereo-Kondensor. Vergr. el.-opt. 32000:1, $\gamma = 1{,}5^0$.

hier nur $1{,}5^0$, so daß der Tiefeneindruck nicht so ausgeprägt ist wie in den unter 10^0 aufgenommenen Bildern. Die Höhe des in Fig. 8 mit einem Pfeil bezeichneten Punktes 1 über dem Trägerfilm wurde nachgemessen und ergab nach 3 verschiedenen Verfahren folgende Werte:

1. Stereokondensor (Fig. 8) . . . . 0,65 μ
2. Stereopatrone (Fig. 21 a) . . . . 0,61 μ
3. Schrägbestäubung (Fig. 21 a) . . 0,65 μ

Hierbei wurde zur stereoskopischen Ausmessung von 1 und 2 der Stereokomparator verwendet.

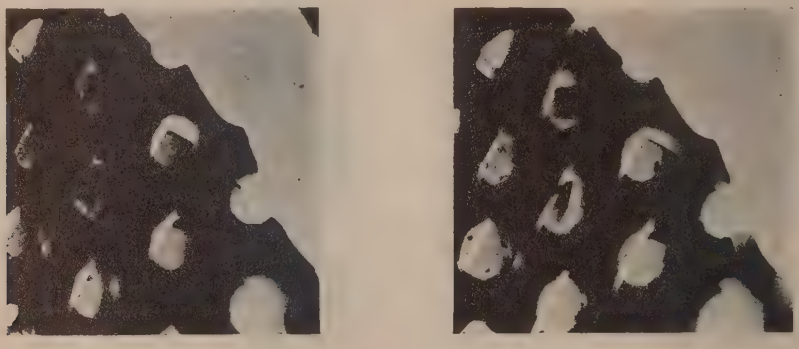
Zur Abschätzung der Genauigkeit des Stereokondensorverfahrens wurden mehrere Objekte einerseits auf diese Weise mit einem Konvergenzwinkel von 1 bzw. $1{,}5^0$ und andererseits mittels Stereopatrone mit $\gamma = 10^0$ stereoskopisch aufgenommen und die Höhenlage einiger Punkte über dem Trägerfilm auf den Vergleichsaufnahmen im Stereokomparator ausgemessen. Die Höhenwerte von 6 verschiedenen Punkten zeigten zwischen beiden Verfahren Abweichungen von 1 bis 15 Proz., im Mittel 7 Proz. Die um etwa 25 Proz. voneinander abweichenden Meßwerte an 2 Punkten mußten ausgeschieden werden, da es sich um dünne Randstellen handelte und die Aufnahmen eine Beschädigung des Objektes im Elektronenstrahl vermuten ließen. Aus den gegebenen Beispielen läßt sich somit schließen, daß mit dem Stereokondensorverfahren brauchbare Ergebnisse erzielt werden können.

In der Wahl des Konvergenzwinkels sind allerdings im Gegensatz zu den mit kippbarem Objekt arbeitenden Verfahren aus konstruktiven Gründen Grenzen gesetzt, die in der Hauptsache von der mechanischen Auslenkbarkeit des Bestrahlungsapparates gezogen sind, in zweiter Linie durch den Öffnungsfehler, über dessen Einwirkung unten berichtet wird. Die allgemein üblichen Winkelwerte bis 6^0 sind aber bei entsprechender konstruktiver Durchbildung der

[5]) Die Objektträgerblende lag bei der Aufnahme Fig. 21 a gegenüber der Fig. 8 ein wenig verdreht in der Blendenfassung.

Apparatur zu verwirklichen. So ist die Diatomee in Fig. 9 schon unter einem etwas größeren Winkel aufgenommen worden, der in diesem Fall aus bekannten Abmessungen des Diatomeengehäuses (Fig. 14) rückwärts nach Ausmessung am Stereokomparator ermittelt wurde, da die Messung des Konvergenzwinkels bei der Aufnahme am Gerät nicht ausgeführt wurde. Der Konvergenzwinkel beträgt hiernach 3,5°.

Dieses Stereokondensorverfahren hat den besonderen Vorzug, daß während des normalen Arbeitens am Übermikroskop bei der Betrachtung einer Objektserie zur Beurteilung der räumlichen Anordnung einer Objektstelle Stereoaufnahmen gemacht werden können, ohne daß das Objekt zum Umsetzen in einen speziellen Stereokopf aus der Apparatur ausgeschleust werden muß und dabei der Gefahr einer Beschädigung oder Veränderung ausgesetzt ist. Die Stereobilder lassen sich entweder nacheinander auf zwei verschiedenen oder aber, wie es für weitere Arbeiten vorgesehen ist, auf einer einzigen Photoplatte aufnehmen, deren beide Hälften mit je einem besonderen Klappschirm ohne Unterbrechung des Betriebes nacheinander exponiert werden. Im letzteren Fall muß das Objekt mechanisch jeweils so verschoben werden, daß der aufzunehmende Bildausschnitt erst auf der einen und nach Änderung der Bestrahlungsrichtung auf dem anderen Klappschirm zu beobachten ist.



6301/41 6300/41

Fig. 9. Diatomee *Pleurosigma angulatum*. Aufnahme mit Stereo-Kondensor. Vergr. el.-opt. 25000:1.

Bei einer stärkeren Neigung des Bestrahlungsteiles gegen die Apparatachse zur Erzielung großer Konvergenzwinkel tritt das Elektronenstrahlbündel entsprechend schief in das Objektivlinsenfeld ein. Je weiter es sich innerhalb des Feldes von der Achse entfernt, um so stärker macht sich der Öffnungsfehler bemerkbar. Es ist also zu untersuchen, in welcher Art sich dies auf die stereoskopische Abbildung mittels Stereokondensor auswirkt. Zur Vereinfachung der Rechnung wurde im folgenden die Abbildung zweier hintereinanderliegender Achsenpunkte betrachtet (Fig. 10a).

Von einer fehlerfreien Linse würden die auf der Achse liegenden Punkte P_1 und P_2 ebenfalls auf der Achse in P_1^* und P_2^* abgebildet werden. Der Öffnungsfehler hat aber zur Folge, daß von einem schräg in die Linse einfallenden Elektronenstrahlbündel die äußeren Strahlen stärker zur Achse gebogen werden als die näher zur Achse verlaufenden, so daß das Bild P_1' des Objektpunktes P_1 in Fig. 10a rechts der Achse und in einer anderen Ebene liegt, als P_1^* (13). Dasselbe gilt für P_2 und P_2'. Die Einstellebene liegt zwischen den beiden Bildpunkten P_1' und P_2', die auf der photographischen Platte infolge der hohen Tiefenschärfe als scharf abgebildete Punkte mit dem Abstand $V \cdot d$ erscheinen. Bei einer Veränderung der Bestrahlungsrichtung um $\gamma/2$ nach der anderen Seite der Achse wandert das Bild des Punktes P_1 von P_1^* nach links oben an die Stelle P_1'' in dieselbe Ebene wie P_1', da derselbe Öffnungsfehler wirksam ist. Zwei räumlich hintereinander liegende Punkte werden bei kleinem Abstand durch Strahlenbündel abgebildet, die sehr eng nebeneinander liegen, die also annähernd dieselben Linsengebiete durchlaufen und infolgedessen praktisch demselben Öffnungsfehler unterliegen. Die Abweichung von dem Verlauf in fehlerfreier Linse wird also für beide Bündel annähernd gleich groß sein, so daß auch nur eine entsprechend geringe Verfälschung der Parallaxen eintritt. Wie groß dieser Fehler ist, soll im folgenden abgeschätzt werden.

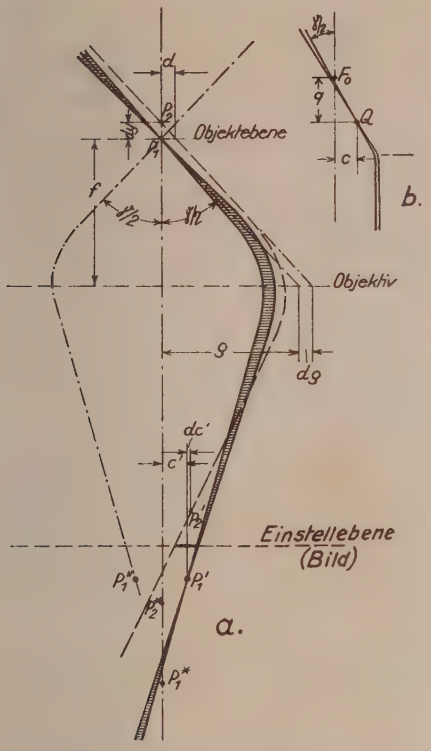


Fig. 10. Einfluß des Öffnungsfehlers auf die Abbildung schrägbestrahlter Achsenpunkte.

Wenn die zu P_1 und P_2 gehörenden Bündel demselben Öffnungsfehler unterlägen, müßte der Abstand beider Bildpunkte P_1' und P_2' von der optischen Achse gleich sein ($= c'$ in Fig. 10a). Da aber das durch P_2 gehende Bündel weiter von der Achse entfernt das Linsenfeld durchläuft, ist dafür in Wirklichkeit der Öffnungsfehler etwas größer, so daß der Bildpunkt in einem Abstand $c' + dc'$ von der Achse entfernt liegt.

Da die Bildweite im Übermikroskop groß gegen den Objektabstand ist, verlaufen die Strahlen auf der Bildseite der Linse angenähert parallel, so daß die Berechnung der Größen c' und dc' unbequem ist. Man denkt sich daher das Strahlenbündel, wie in Fig. 10b gezeichnet, in umgekehrter Richtung von einem untengelegenen weit entfernten Punkt kommend, der auf Grund des Öffnungsfehlers nicht in F_0, sondern in Q abgebildet wird. Zwischen der in Fig. 10b mit c bezeichneten Strecke und c' in Fig. 10a besteht die Beziehung $c' = c \cdot V$.

Nach Gleichung (A 4) und Fig. 15b in der Arbeit (13)[6]) von J. Dosse findet man für die Größe q in Fig. 10b die Beziehung

$$q = 3\, C_\delta \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2$$

Darin ist C_δ die Öffnungsfehlerkonstante, die praktisch Werte von 1 bis 2 mm annimmt und im folgenden mit 1,5 mm eingesetzt wird.

Die seitliche Auslenkung c kann unter den gegebenen Verhältnissen nach Fig. 10b mit guter Annäherung

$$c = q \cdot \frac{\gamma}{2}$$

gesetzt werden. Damit ist

$$c = 3\, C_\delta \left(\frac{\gamma}{2}\right)^3 \qquad [9]$$

Ferner kann nach Fig. 10a für kleine Konvergenzwinkel

$$\gamma/2 = \frac{\varrho}{f} \qquad [10]$$

gesetzt werden. Gesucht ist die Größe dc' bzw. der auf die Objektebene bezogene Betrag $dc = \frac{dc'}{V}$.

Mit Gleichung [9] und [10] ist

$$\frac{dc}{d\varrho} = 9\, C_\delta \frac{\varrho^2}{f^3} \qquad [11]$$

$$\frac{dc}{c} = 3\frac{d\varrho}{\varrho}. \qquad [12]$$

Diese Werte sind bezogen auf die Verhältnisse in der Objektebene. Nach Fig. 10a ist $d\varrho = d$. An den übermikroskopischen Bildern wurde im allgemeinen, wie bereits erwähnt, die Tiefendifferenz an ungefähr hintereinander liegenden Punkten gemessen, deren Abstand in der Projektion etwa $d = d\varrho = 5 \cdot 10^{-5}$ mm betrug. Für das mittels Stereokondensor gewonnene Stereobilderpaar Fig. 8 ist $\gamma/2 = 3/4^0$, die Brennweite $f = 2{,}5$ mm und somit nach Gleichung [10] die Größe $\varrho = 3{,}25 \cdot 10^{-2}$ mm. Mit diesen Zahlenwerten ergibt sich für $\frac{dc}{c} = 4{,}6 \cdot 10^{-3}$; damit ist also dc etwa $^1/_2$ Proz. der Auslenkung c. In Fig. 11 ist $\frac{dc}{c}$ in Abhängigkeit von $\gamma/2$ nach der Gleichung [12] und [10] und c nach der Gleichung [9] für die Werte $d\varrho = 5 \cdot 10^{-5}$ mm und $f = 2{,}5$ mm aufgetragen. Aus den Kurven geht hervor, daß bei großen Konvergenzwinkeln, bei denen der Punktabstand c von der Achse groß ist, $\frac{dc}{c}$ Werte bis herunter zu 10^{-3} mm annimmt. Bei kleinem $\gamma/2$, z. B. bei $0{,}5^0$, ist $\frac{dc}{c}$ größer, liegt aber erst bei $7 \cdot 10^{-3}$.

[6]) Die hier verwendeten Bezeichnungen weichen zum Teil von den in der Arbeit [13] gegebenen ab.

Nach Einsetzen des aus Fig. 11 zu entnehmenden Wertes $c = 4 \cdot 10^{-6}$ mm ergibt sich als Parallaxenfehler $dc = 2{,}8 \cdot 10^{-8}$ mm, ein Wert, der noch längst nicht ins Gewicht fällt.

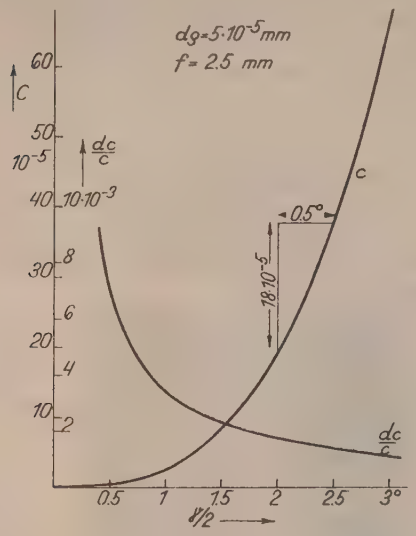


Fig. 11. Die seitliche Verschiebung von Achsenpunkten bei Abbildung durch eine mit Öffnungsfehler behaftete Linse.

Die Kurve $\frac{dc}{c}$ in Fig. 11 ist für feste Werte von f und $d\varrho$ aufgezeichnet worden, die sich praktisch bei der Aufnahme und der Ausmessung ergeben hatten. Legt man nicht einen festen Wert von $d\varrho$ zugrunde, sondern betrachtet die Verhältnisse für verschiedene Objekttiefen dy und auf der Achse genau hintereinander liegende Punkte, so zeigt sich folgendes: Der Parallaxenfehler dc hat für Werte des Bestrahlungswinkels $\gamma/2$ zwischen 0,5 und 3° und für Objekttiefen zwischen 0,3 und 1 μ die Größe $0{,}2 \cdot 10^{-9} \ldots 78 \cdot 10^{-9}$ mm. Daraus geht hervor, daß bei einer Änderung der Bestrahlungsrichtung mit Hilfe des Stereokondensors eine durch den Öffnungsfehler bedingte, praktisch für alle Bildpunkte gleichmäßige Seitwärtsbewegung des Bildes eintritt, die auch im Übermikroskop beobachtet werden konnte und weitere Rückschlüsse zuließ.

Bei einer Änderung der Bestrahlungsrichtung um $^1/_2{}^0$ wurde nämlich eine Bildbewegung von $c' = 2{,}1$ mm oder bezogen auf die Objektebene (V=11000) von $c = 19 \cdot 10^{-5}$ mm gemessen. Nach Kurve c in Fig. 11 ergibt sich dagegen für $^1/_2{}^0$ $a = 0{,}5 \cdot 10^{-5}$. Dieser große Unterschied ist, wie auch aus anderen Beobachtungen hervorgeht, darauf zurückzuführen, daß die elektronenoptische Achse der Objektivlinse nicht mit der Achse des Übermikroskopes übereinstimmt. Nimmt man nämlich an, daß die optische Achse des Objektivs um 2° von der Mikroskopachse abweicht, so ergibt eine Änderung des Winkels $\gamma/2$ zwischen 2 und 2,5° nach Kurve a in Fig. 11 tatsächlich eine Bildverschiebung $c = 18 \cdot 10^{-5}$. Auf diese Weise ist es möglich, durch Messung der Bildverschiebung bei einer bestimmten Richtungsänderung des bestrahlenden Bündels mit Hilfe der Kurve c Rückschlüsse auf die Neigung zwischen Objektivachse und Mikroskopachse zu ziehen.

Abschließend kann zu den obigen Überlegungen gesagt werden, daß ein Einfluß des Öffnungsfehlers bei der Ausmessung von stereoskopischen Bildern mittels Stereokondensor nicht berücksichtigt zu werden braucht. Dies geht ja auch daraus hervor, daß sich die Tiefe derselben Objektstelle, mit 3 verschiedenen Methoden 1. mittels Stereokondensor (Fig. 9), 2. mittels Stereopatrone (Fig. 21a) und 3. mittels Schrägbestäubungsverfahren (ebenfalls in Fig. 21a) ermittelt, mit großer Annäherung zu demselben Wert ergab.

c) Die gegenseitige Zuordnung der bei magnetischer Abbildung gegenüber dem Objekt gedrehten Teilbilder.

Betrachtet man ein Stereobild (z. B. mit einem Stereoskop), so erhält man in fast jeder Lage des einen bei entsprechender Zuordnung des anderen Teilbildes einen mehr oder weniger ausgeprägten räumlichen Eindruck. Es gibt aber nur eine Bildlage, in der die Ausmessung unter dem Stereokomparator richtige Ergebnisse liefert und in der der räumliche Eindruck ein Optimum erreicht. Dazu müssen die Bilder so angeordnet sein, daß die Betrachtungsbasis (Verbindungslinie zwischen den Augen bzw. Linsen des Stereoskops) zum Objektbild dieselbe Richtung hat wie die Aufnahmebasis zum Objekt. Diese Zuordnung ergibt sich in der mit Doppelobjektiv ausgerüsteten Stereokammer von selbst und ist auch beim elektrostatischen Elektronenmikroskop nicht schwierig, da diese Linsenart unabhängig von der gewählten Brennweite und der Strahlspannung ein gegen das Objekt um 180° verdrehtes Bild liefert, wie auch die Glaslinsen, und daher die Richtung der Aufnahmebasis im Endbild für den verwendeten Stereokopf durch einmalige Bestimmung festgelegt werden kann. Bei der Verwendung magnetischer Linsen, wie man sie zur Erzielung höchster Auflösungen bei schnellsten Elektronenstrahlen braucht, liegen die Abbildungsverhältnisse jedoch nicht so einfach, da das vergrößerte Bild gegenüber dem Objekt um einen

von der Beschleunigungsspannung, der Durchflutung und der Objektlage im Magnetfeld abhängigen Winkel verdreht ist. Für die richtige Zuordnung der beiden Bilder wäre es demnach nötig, bei eindeutig gegen die Photoplatte festgelegter Richtung der Kippachse des Objektes die Verdrehung des Elektronenbildes gegenüber dem Objekt, z. B. durch Umpolen der Magnetspulen, festzustellen. Praktisch wurde aber auf diese Ausmessung bisher verzichtet und anfangs der immer noch einfachere Weg gewählt, die Bilder unter dem Stereoskop so lange zu drehen und evtl. zu wechseln, bis der räumliche Eindruck ein Optimum oder Minimum erreichte. Dies ist die Lage der Bilder, in der die Objektkipprichtung (= Basisrichtung, die senkrecht zur Kippachse verläuft) in den Bildern parallel zur Verbindungslinie zwischen beiden Augen des Betrachters oder zwischen den Linsenmittelpunkten des Stereoskops bzw. senkrecht dazu verläuft. Als schwierig stellte sich dieser Weg jedoch besonders dann heraus, wenn ungewollte und unbemerkte Bewegungen des Objektes während der Bestrahlung stattgefunden hatten, so daß unter Umständen eine eindeutige Zuordnung unmöglich war. Hier konnte man im allgemeinen erst nach zeitraubenden Kombinationsversuchen an den Bildern auf eine solche Fehlermöglichkeit schließen.

Es ergab sich daher die Aufgabe, solche Fälle auszuschalten und eine höhere Genauigkeit der Bildzuordnung zu erreichen, unabhängig von subjektiven Eindrücken, die anfangs dazu führten, daß in der Beurteilung des optimalen Raumeindrucks für die Richtung der Aufnahmebasis von zwei Betrachtern Unterschiede bis 90° auftraten.

Die einfachste Lösung bestand neben anderen Möglichkeiten darin, die Basisrichtung bei denselben elektronenoptischen Daten wie das Objekt im übermikroskopischen Endbild abzubilden. Zu diesem Zweck wird über die Blendenfassung *b*, wie es oben in Fig. 6 gezeichnet ist, eine Kappe *e* geschoben, die eine vielfach größere zentrale Bohrung trägt als die Objektträgerblende. Über diese Bohrung wird wenig außer Mitte ein dünner Silberdraht *f* (0,05 mm ⌀) gespannt und die Kappe so angesetzt, daß der Draht genau in Richtung der größten Neigung des Drehteiles (senkrecht zur Kippachse) verläuft, was mit Hilfe eingeritzter Marken leicht durchzuführen ist. Im allgemeinen wird die Kappe *e* einmal in einer Aufnahmereihe nach Herstellung der beiden Stereoaufnahmen auf den Stereokopf aufgesetzt und zur Herstellung der „Richtungsaufnahme" (s. dazu Fig. 13b und 21b) mit eingeschleust. Da der Draht nicht in der Mitte liegt, erscheint er im Zwischenbild des Übermikroskops an einer Seite des scharf eingestellten ausgeleuchteten Objektbereiches zunächst noch unscharf (Fig. 13b, 1), da er dem Objektiv näher liegt als das Objekt und die Objektebene noch scharf eingestellt ist. Nun wird der bereits auf zwei Photoplatten stereoskopisch abgebildete Objektausschnitt ein drittes Mal aufgenommen und die Objektpatrone unter Konstanthaltung aller elektrischen Daten mit Hilfe des Transportschliffes soweit vom Objektiv fortbewegt, bis der Draht bzw. ein Teil seiner geraden Kante auf dem Endbildschirm scharf erscheint (Fig. 13b, 2). Diese dunkle Kante wird auf derselben dritten Platte aufgenommen, so daß sie quer über das Bild läuft. Die scharf abgebildete Kante verläuft im Bild in etwas anderer Richtung als die zuvor unscharfe Abbildung, da der Draht jetzt in größerem Abstand vom Objektiv liegt als zuvor und die Elektronen hinter dem Objekt einen größeren Feldbereich durchfliegen. Aus der Lage des Bildes der in der Kipprichtung verlaufenden Drahtkante zum Bild des Objektes ist die Richtung der Basis in den Stereobildern zu entnehmen. Damit liegt die Zuordnung der stereoskopischen Bilder für die Betrachtung unter dem Stereoskop fest. Für eine mit derselben Vergrößerung und derselben Beschleunigungsspannung aufgenommene Reihe von Stereoaufnahmen verschiedener Objekte genügt die Durchführung einer Basisrichtungsbestimmung, so daß dadurch keine wesentliche Erschwerung des Verfahrens eintritt.

III. Abweichungen zwischen Elektronen- und Lichtstrahlengang.

Da für die Ausmessung der elektronenoptischen Stereobilder Geräte verwendet werden, die nach lichtoptischen Gesichtspunkten entwickelt worden sind, ist zu prüfen, inwieweit evtl. vorhandene Abweichungen in der Bildentstehung eine Fälschung der Ergebnisse herbeiführen können.

Es war schon erwähnt worden, daß die mit magnetischen Linsen erzeugten Elektronenbilder gegenüber dem Objekt um einen von der Strahlspannung und dem Magnetfeld abhängigen Winkel verdreht sind. Werden aber die Bilder zur Betrachtung und Ausmessung in dem Stereokomparator einander richtig zugeordnet — z. B. unter Zuhilfenahme der oben angegebenen Methode —, so spielt es hernach für das Ergebnis keine Rolle mehr, ob die Bilder bereits bei der Aufnahme oder erst später in die richtige Lage gebracht worden sind, da die Parallaxen in beiden Fällen dieselben sind.

Alle auftretenden Bildfehler, besonders die durch den Öffnungsfehler bedingte Bildverzeichnung, Unterschiede in der Vergrößerung zwischen den Stereohalbbildern, ferner die durch mangelhafte Scharfeinstellung bei der Aufnahme verursachte Bildunschärfe wirken sich in demselben Maße auf die Ausmeßgenauigkeit aus, wie bei der Verwendung lichtoptischer Abbildungsgeräte.

Abgesehen davon ist aber zu beachten, daß die Elektronenlinsen nicht wie die Glaslinsen durch brechende gekrümmte Flächen fest begrenzt sind, sondern daß hier die abbildenden Elektronenstrahlen über den ganzen Feldbereich der Linsen eine kontinuierliche Richtungsänderung erfahren. Dazu kommt, daß eine Lage des abzubildenden Objektes innerhalb des Feldbereiches der Linse möglich und meist nötig ist. In Fig. 12 ist der Strahlenverlauf erläutert. Das abbildende Objektiv ist mit den Polschuhen angedeutet, zwischen denen sich das für die Elektronen als Linse wirkende Magnetfeld ausbildet. Links davon ist die Induktion B des Feldes längs der optischen Achse als Kurve angegeben. Wenn das Objekt an der mit 1 bezeichneten Stelle liegt, an der nach Fig. 12 noch kein Feld vorhanden ist, wird das Objekt unter dem Winkel δ_1, den das bestrahlende Elektronenbündel gegen die Achse bildet, beleuchtet, und die

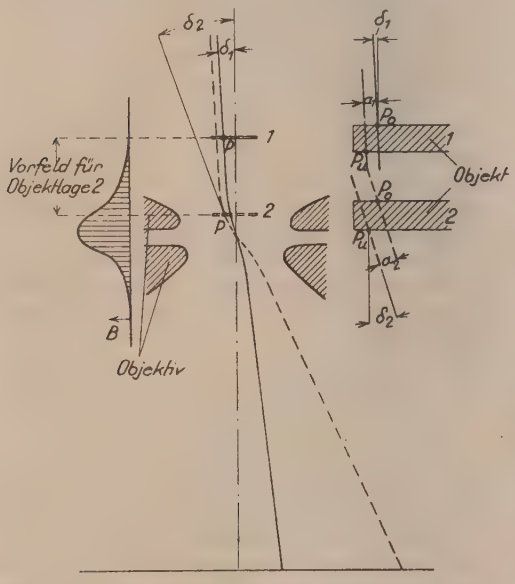


Fig. 12. Richtungsänderung des bestrahlenden Elektronenbündels im Übermikroskop für eine Lage des Objektes innerhalb des Objektivfeldes unter dem Einfluß des Vorfeldes.

Abbildungsverhältnisse können so betrachtet werden, wie wenn eine feste Glaslinse an der Stelle des Objektivs angebracht wäre. Anders wird es für die Lage des Objektes an der Stelle 2, die zur Erzielung hoher Vergrößerungen und kurzer Brennweiten eingenommen wird. Bevor die Elektronenstrahlen vom Kondensor kommend auf das Objekt treffen, müssen sie bereits einen Teil des Magnetfeldes, das „Vorfeld", durchlaufen, innerhalb dessen sie von ihrer ursprünglichen Richtung δ_1 abgelenkt werden und das Objekt nunmehr unter einem größeren, von der Objektlage und dem Feld abhängigen Winkel δ_2 erreichen, wie ebenfalls in Fig. 12 unter 2 angegeben ist. Der Abstand zweier im Objekt hintereinander liegender, aber infolge der großen Tiefenschärfe stark angenähert in Parallelprojektion (in Richtung der Bestrahlung) nebeneinander gleichzeitig scharf abgebildeter Punkte P_o und P_u ist je nach der Bestrahlungsrichtung verschieden (a_1, a_2).

Werden von einem Objekt in der Weise Stereoaufnahmen gemacht, daß man dieses gegen die Apparatachse kippt, wie es unter IIa beschrieben wurde, so spielt es keine Rolle, welche Richtung das bestrahlende Elektronenbündel an der Stelle des Objektes gegen die Achse einnimmt, wenn es diese Stellung nur während beider Teilaufnahmen beibehält, da es nur auf die Differenz der Winkel zwischen Strahl und Objekt ankommt. Diese ist aber in jedem Falle gleich dem Kippwinkel, dem Konvergenzwinkel, da auch der durch das Vorfeld bedingte Winkel δ_2 für beide Aufnahmen gleich bleibt. Bei Verwendung der mit Objektkippung arbeitenden Spezial-Stereopatronen ist demnach ein Einfluß des vor dem Objekt liegenden Magnetfeldes, des Vorfeldes, nicht gegeben.

Anders liegen die Verhältnisse bei dem ebenfalls im vorigen Abschnitt mitgeteilten Weg zur Erzielung stereoskopischer Aufnahmen mittels Stereokondensor, der auf der Änderung der Bestrahlungsrichtung gegenüber dem feststehenden Objekt beruht. Der von beiden Richtungen eingeschlossene Winkel geht in die Berechnung der Objekttiefe aus den Parallaxendifferenzen als Konvergenzwinkel ein, muß also mit genügender Genauigkeit gemessen werden. Wie oben beschrieben, wird dieser Winkel dadurch bestimmt, daß man die Objektivlinse ausschaltet, den Abstand des nunmehr auf dem Zwischenbildleuchtschirm sichtbaren Leuchtfleckes von der Schirmmitte aus mißt und den Abstand des Schirmes vom Objekt damit in Beziehung setzt. Das Resultat ist aber der Winkel δ_1, während der

Bestrahlungswinkel in Wirklichkeit bei eingeschalteter Objektivlinse durch Einwirkung des Vorfeldes δ_2 beträgt. Es muß daher in die Gleichung [8] für die Objekttiefe Δy statt δ_1 der Winkel δ_2 eingesetzt werden.

Obwohl die Stereokondensormethode weniger für exakte Tiefenmessung gedacht ist, sondern vielmehr als ein besonders einfacher Weg angegeben wurde, ohne besondere technische Mittel und Vorbereitungen einen Eindruck über den räumlichen Aufbau eines Objektes zu erhalten, soll die Größe des Fehlers doch für einige praktische Fälle abgeschätzt werden.

Hierzu muß man die Richtungsänderung berechnen, die eine unter einem bestimmten Winkel δ_1 in das Linsenfeld eintretende Bahn auf dem Wege bis zum Objektpunkte durch die Einwirkung des Vorfeldes erleidet[7]). Der an der Stelle des Objektes von der Elektronenbahn zur Achse gebildete Winkel δ_2 ist für bestimmte Werte der ursprünglichen Bahnrichtung δ_1 vor dem Eintritt in das Magnetfeld abhängig von der Form[7]) und Stärke des Magnetfeldes sowie von der Strahlspannung. Die Stärke des Feldes ergibt sich aus der Brennweite bzw. der Durchflutung der Linse. In Tabelle I ist das Ergebnis für einige Fälle zusammengestellt.

Tabelle I. Richtungsänderung der bestrahlenden Elektronen im Vorfeld bei Objektlage innerhalb des Linsenfeldes.

Figuren	Strahlspannung kV	Brennweite mm	Winkeländerung Proz.
—	50	1,9	11
—	50	2,1	5,5
8	72	2,5	3
9	75	2,6	2,5
13a	68	2,7	2
—	75	3	1,5
—	75	3,5	1

Die Ablesegenauigkeit bei der Einstellung des Konvergenzwinkels kann bei der Verwendung des Stereokondensors z. Zt. nicht höher als ± 5 Proz. angesetzt werden. Eine Berücksichtigung der durch das Vorfeld bewirkten Strahlrichtungsänderung, die nach Tabelle I bei den vorliegenden Aufnahmen zwischen 2 und 3 Proz. liegt, ist also erst dann von Nutzen, wenn für eine genau geeichte Einstellmöglichkeit gesorgt wird. Das kann möglicherweise dadurch erreicht werden, daß man die Verstellung des Kondensors mit Hilfe geeichter Meßschrauben vornimmt.

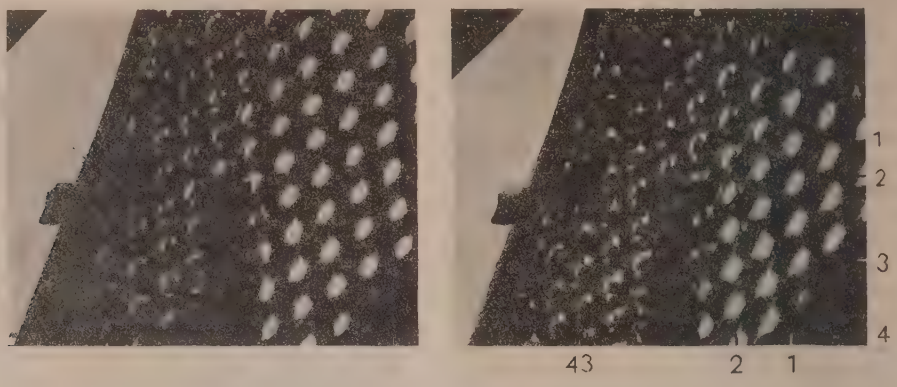
Für den Fall besonders kleiner Spannungen und kleiner Brennweiten müßte bei dem für die vorliegenden Aufnahmen verwendeten Objektiv eine Korrektur des Konvergenzwinkels für die Auswertung der Stereobilder bereits vorgenommen werden. Die Richtungsänderung des bestrahlenden Bündels unter dem Einfluß des Vorfeldes beträgt für den Fall der Minimalbrennweite von 1,9 mm bei 50 kV Strahlspannung 11 Proz., ein Betrag, der nicht mehr unberücksichtigt bleiben darf.

IV. Beispiele zur Ausmessung übermikroskopischer Stereobilder.

Als Anwendungsbeispiel für die Ausmessung von Tiefen mit dem Stereokomparator[8]) ist die als Testobjekt in der Lichtmikroskopie vielfach verwendete Diatomee *Pleurosigma angulatum* besonders geeignet. Zugleich konnten dabei neue Erkenntnisse über den Aufbau der Diatomeenschale gewonnen werden, über die an anderer Stelle (14) ausführlicher berichtet wurde. Aus den Fig. 13 und 14 und vielen anderen Stereoaufnahmen von derselben Diatomeenart läßt sich von dem inneren Aufbau einer Schale sagen, daß sie aus einem System von Kammern besteht, die durch Säulen mit ovalem Querschnitt abgeteilt sind. Von einer Säule zur anderen führend, sind nach Art von Deckenversteifungen rundbogenartige Materialverstärkungen zu beobachten. Nach oben und unten werden die wie Waben nebeneinander liegenden Kammern einerseits begrenzt durch eine dünnere, mit einem etwa 30 mμ breiten Schlitz versehene Schicht und auf der anderen Seite durch eine etwas dickere Schicht, die durch ovale Löcher unterbrochen ist. Innerhalb der Löcher liegt eine siebartige sehr dünne Membran. Die auf Grund der folgenden stereoskopischen Aufnahmen im Übermikroskop möglichen Angaben über den räumlichen Aufbau der hier behandelten Diatomeenart sind in der Skizze (Fig. 15) in einer Ansicht (übermikroskopisches

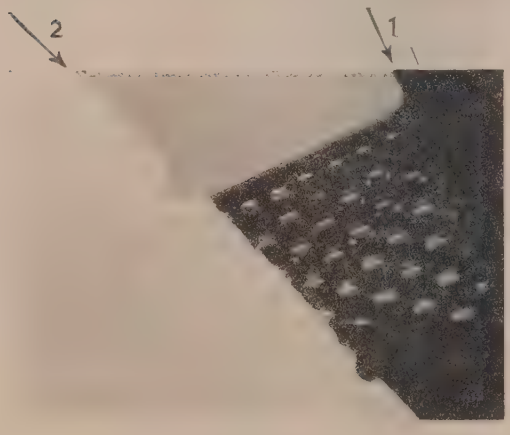
[7]) Die Berechnungsgrundlagen für eine solche Bahn in einem speziellen Feld, das den praktisch auftretenden Objektivfeldern genügend genau entspricht, findet man bei W. Glaser, Z. Physik **117**, 285 (1941), [15], insbesondere Seite 288. Die zahlenmäßige Rechnung selbst hat mir Herr Dr.-Ing. habil. Dosse aus unveröffentlichten Arbeiten freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

[8]) Die Messungen wurden im Institut für Photogrammetrie der Technischen Hochschule Berlin durchgeführt. Herrn Prof. Dr.-Ing. Lacmann (Berichter vorliegender Dissertation) sowie Herrn Dr.-Ing. habil. Gotthardt möchte ich für das große Entgegenkommen und die Bereitstellung der Meßapparaturen auch hier meinen herzlichsten Dank abstatten.



5111/41 5110/41

Fig. 13a. Diatomee *Pleurosigma angulatum*. Vergr. el.-opt. 11000:1, $\gamma = 6^0$.



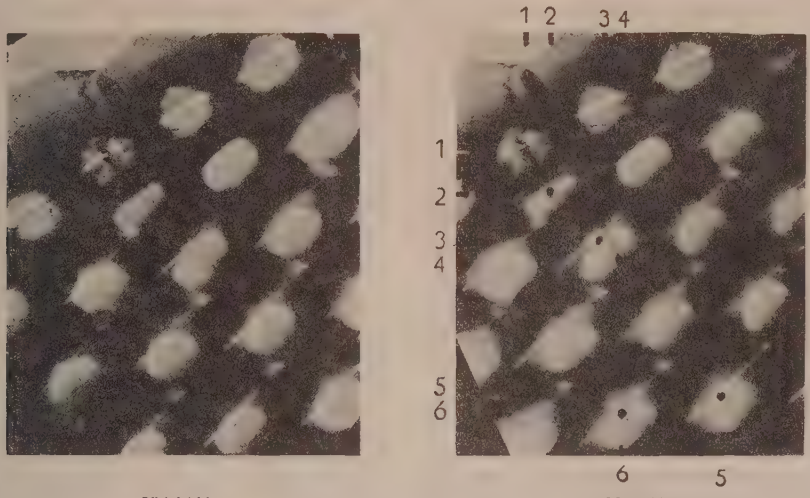
5114/41

Fig. 13b. „Richtungsaufnahme" zu Fig. 13a. Abbildung des parallel zur Objektkipprichtung liegenden Silberdrahtes,
1. bei Scharfstellung auf das Objekt (Drahtkante unscharf),
2. achsiale Verschiebung des Drahtes, bis er an der Stelle des zuvor abgebildeten Objektes liegt und scharf erscheint (etwas gedreht).
In Richtung 2 muß die Augennormale bei der Betrachtung liegen.

Durchstrahlungsbild 1) und zwei Schnittzeichnungen 2 und 3 angedeutet. Die Richtung der in einiger Entfernung vom Rande durch das Diatomeengebäude gelegten Schnitte *A* und *B* geht aus Fig. 15 hervor. In Richtung zum Rande nimmt die Höhe der Kammern stark ab, wie aus der stereoskopischen Aufnahme (Fig. 14) besonders klar zu erkennen ist. Der Rand selbst läuft nach außen wie ein Messer scharf zu. Mit Hilfe des Stereokomparators wurden nun in den Fig. 13 und 14 die Tiefenabmessungen der Schale an verschiedenen Punkten, die am Rande der Bilder zum leichteren Auffinden in zwei Richtungen mit Zahlen bezeichnet sind, ausgemessen. In Tabelle II sind die gemessenen Parallaxendifferenzen Δp und die daraus nach der Beziehung [8] errechneten Tiefenwerte zusammengestellt. Die Meßgenauigkeit kann mit höchstens ± 5 mμ bei guten Aufnahmen angegeben werden, wie auch Eitel und Gotthardt (6) bereits mitgeteilt haben, nimmt aber mit der Unschärfe der Bilder sehr schnell ab. Aus diesem Grund sind die Δy-Werte der Fig. 14 nicht so genau wie die aus der schärferen Fig. 13 ermittelten. Für die Festsetzung der absoluten Diatomeenabmessungen ist außerdem die Ungenauigkeit der Vergrößerungsbestimmung im Übermikroskop zu beachten, die weitgehend davon abhängig ist, wie sorgfältig die Messung durchgeführt wird. Bei der Einzeichnung einiger Maße in die Fig. 15 ist dieser Fehler jedoch weitgehend dadurch eliminiert worden, daß hierbei der Mittelwert aus mehreren mit verschiedener Vergrößerung aufgenommenen übermikroskopischen Stereobildern angegeben worden ist.

Tabelle II. Tiefenausmessung an einigen Punkten der Fig. 13 und 14 mit dem Stereokomparator.

Figur	Vergr. el. opt.	Konvergenz Winkel γ	Punkt	Δp mm	Δy μ
13	11 000	6°	1	0,60	0,52
			2	0,85	0,74
			3	0,78	0,68
			4	0,60	0,52
14	25 000	6°	1	0,50	0,19
			2	0,85	0,33
			3	0,95	0,37
			4	1,20	0,46
			5	1,35	0,52
			6	1,15	0,44



6314/41 6312/41

Fig. 14. Diatomee *Pleurosigma angulatum*. Vergr. el.-opt. 25000:1, $\gamma = 6^0$.

In Fig. 13 sind einige Maße eingetragen, die sich als Mittelwert aus mehreren Bildern, u. a. den Fig. 13 und 14, ergeben und über die das einfache übermikroskopische Bild im allgemeinen keine Aussagen zu machen vermag. Dabei wurde berücksichtigt, daß die Schalen z. T. schräg zur Aufnahmerichtung lagen. Die Höhe h_1 der geschlitzten, ein wenig durchhängenden Decke über der Siebmembran beträgt durchschnittlich 0,5 μ, die Höhe der verstärkten Bogenverbindungen zwischen den Säulen $h_2 = 0{,}7\ \mu$. Ferner geht aus Fig. 14 hervor, daß die Höhe des Diatomeengewölbes von dem scharfen Rand an nach innen ansteigt. In Tabelle II sind die Zahlenwerte angegeben. Danach wird die Höhe h_1 von 0,2 μ, in der unmittelbar an den Randstreifen anschließenden Kammer angefangen, mit jedem Punkt um etwa 0,1 μ größer, bis in der 4. bis 5. Kammer die normalerweise bei der *Pleurosigma angulatum* gemessene Höhe h_1 erreicht wird und auch weiterhin im übrigen Schalenbereich bestehen bleibt. Bei den sowohl innerhalb einer Schale wie bei verschiedenen Exemplaren gewonnenen Werten wurden Abweichungen bis $\pm$ 10 Proz. beobachtet. Außerdem konnte festgestellt werden, daß die Durchmesser der ovalen Säulen nach Ausmessungen auf verschiedenen Bildern

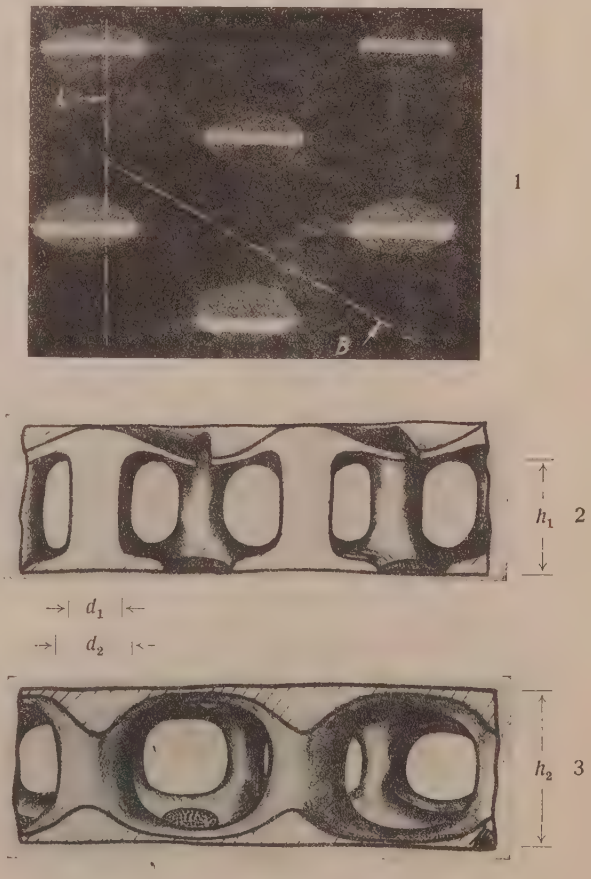


Fig. 15. Diatomee *Pleurosigma angulatum*. Skizze des räumlichen Aufbaues.
1. Vergrößerung: el.-optisch 36000:1, lichtoptisch nachvergrößert auf 100000:1.
2. Schnitt A: $h_1 = 0{,}5\ \mu$, $d_1 = 0{,}1 \ldots 0{,}15\ \mu$.
3. Schnitt B: $h_2 = 0{,}7\ \mu$, $d_2 = 0{,}2 \ldots 0{,}3\ \mu$.

in der einen Richtung $d_1 = 0{,}10 \ldots 0{,}15\,\mu$ und in der anderen Richtung $d_2 = 0{,}2 \ldots 0{,}3\,\mu$ betragen. Für diese Angabe konnten allerdings nur solche Bilder verwendet werden, die einen schrägen Einblick in das Innere der Kammern vermittelten, wie z. B. Fig. 13.

Dieses Beispiel soll zunächst als Erläuterung der Anwendungsmöglichkeit der stereophotogrammetrischen Ausmessung übermikroskopischer Bilder genügen, die weiter unten für die Nachprüfung eines anderen zur Tiefenausmessung entwickelten Verfahrens benutzt wird und die durch die weitgehende Übereinstimmung der Ergebnisse beider Methoden wiederum auf diese Weise selbst eine gute Nachprüfung erfährt.

V. Tiefenmessung nach dem Schrägbestäubungsverfahren.

Ein weiteres Verfahren zur Messung der Tiefenausdehnung von übermikroskopischen Objekten, jedoch ohne Verwendung der stereoskopischen Methode, aus einer einzigen Aufnahme im Übermikroskop, das vom Verfasser entwickelt worden ist und im folgenden beschrieben werden soll, beruht auf der Schattenwirkung einer schräg auf die Trägerfolie treffenden Metallbestäubung und dient im wesentlichen für die Vermessung einzeln auf einem Objektträger liegender Objekte. Stereoskopische Aufnahmen wurden von den so behandelten Objekten nur angefertigt, um eine Kontrollmöglichkeit für die auf diesem Wege gemessenen Tiefenwerte zu schaffen. Wie aus der Fig. 16 hervorgeht, kann die Tiefe Δy eines Objektes aus der Schattenlänge s und dem Bestäubungswinkel α nach der Beziehung $\Delta y = s \operatorname{tg} \alpha$ sehr einfach bestimmt werden. Zweckmäßig wählt man einen Winkel $\alpha = 45^0$, damit man für $\operatorname{tg} \alpha = 1$ mit der Ausmessung der Schattenlänge direkt die Objekttiefe erhält. Zum Aufbringen der Metallbestäubung ist das Bedampfungsverfahren zu empfehlen.

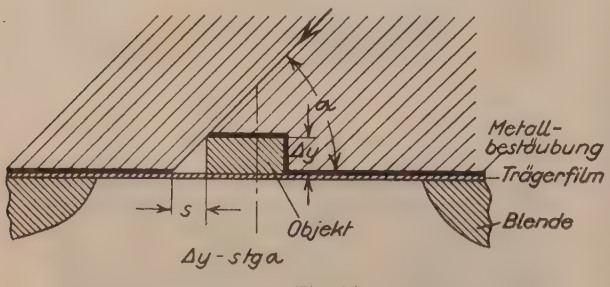


Fig. 16
Entstehung des Schattens bei Schrägbestäubung. s Schattenlänge, y Objekttiefe, α Bestäubungswinkel.

Dabei ist es wichtig, daß während der Bestäubung das Vakuum in der Apparatur so gut ist, daß eine geradlinige Ausbreitung des Metalldampfes im Raum zwischen der Bestäubungsquelle und dem Objekt gewährleistet ist. Wenn ein merklicher Anteil der Metallatome auf ihrem Wege an Luftmolekülen von der ursprünglichen Richtung abgestreut wird, ist die Begrenzung des Objektschattens verwaschen, so daß die Höhenausmessung in demselben Maße ungenau wird. Eine weitere Fehlerquelle, die unten näher erläutert wird, liegt in der räumlichen Ausdehnung der Bestäubungsquelle. Beides wurde in der hierzu gebauten Versuchsapparatur auf ein erträgliches Maß herabgedrückt. Der Vakuumraum der Apparatur, die in Fig. 17 wiedergegeben ist, wird durch eine Metallgrundplatte M und eine Glasglocke G begrenzt. Die Glocke ist mittels Planschliff unter Verwendung von Hochvakuumfett gegen die Grundplatte gedichtet und kann über den Vakuumstutzen V mit einer Quecksilberdiffusionspumpe bis zu dem gewünschten Vakuum ausgepumpt werden. Da die ins Vakuum eingebauten Teile nicht nach den in der Röhrentechnik üblichen Verfahren ausgeheizt werden konnten (Zerstörung des Objektes), mußte nach gründlicher Säuberung der Oberflächen vor Beginn einer Bestäubung gründlich ausgepumpt werden. Als Bestäubungsmittel wurde Silber verwendet, das zu einer kleinen Kalotte S gepreßt in einer der Form angepaßten Wanne W aus Tantal liegt. Der Tantalstreifen, in den eine wannenförmige Vertiefung eingedrückt ist, dient als elektrischer Widerstand zum Erwärmen des Silbers. Der Heizstrom beträgt etwa 15 bis 20 A. Das zu bebestäubende Objekt O ist zum bequemeren Wechsel an einem leicht herausnehmbaren, mit konischem Fettschliff versehenen Metalleinsatz im oberen Teil der Glocke befestigt und kann gegen die Strahlachse um einen beliebigen Winkel α gekippt werden. Damit ein Auftreffen gestreuter Metalldampfteilchen von der Seite vermieden wird, ist das Objekt von einem Blendenzylinder umgeben, der zur eindeutigen Festlegung der Bestrahlungsrichtung als Doppelblende ausgeführt ist. Durch Anschläge A ist die Lage der Glocke so festgelegt, daß die zu bestäubende Objektstelle in einer Richtung mit den beiden Blenden und der Silberdampfquelle liegt. Das Objekt, dessen Höhenausdehnung gemessen werden soll, wird auf einen normalerweise für übermikroskopische Untersuchungen dienenden Objektträger (Fig. 17) gebracht, damit es zur Ausmessung der Schattenlänge anschließend im Übermikroskop betrachtet werden kann. Über

die Bohrung der Platinblende P erstreckt sich als eigentlicher Träger des Objektes O ein dünner Film F. Da sich die Lage des Objektes weder bei der Bestäubung noch im Elektronenstrahl des Übermikroskopes verändern darf, wird als Material für den Trägerfilm mit Vorteil das mechanisch festere Aluminiumoxyd dem normal verwendeten Kollodium vorgezogen.

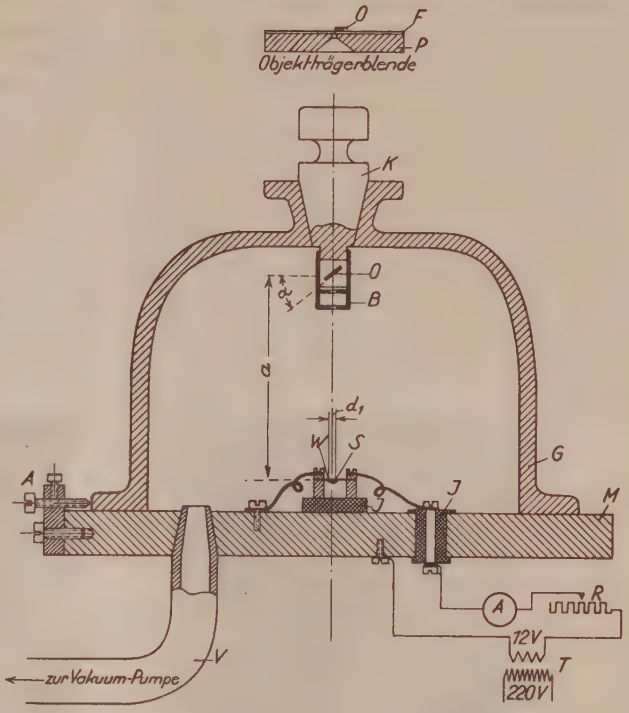
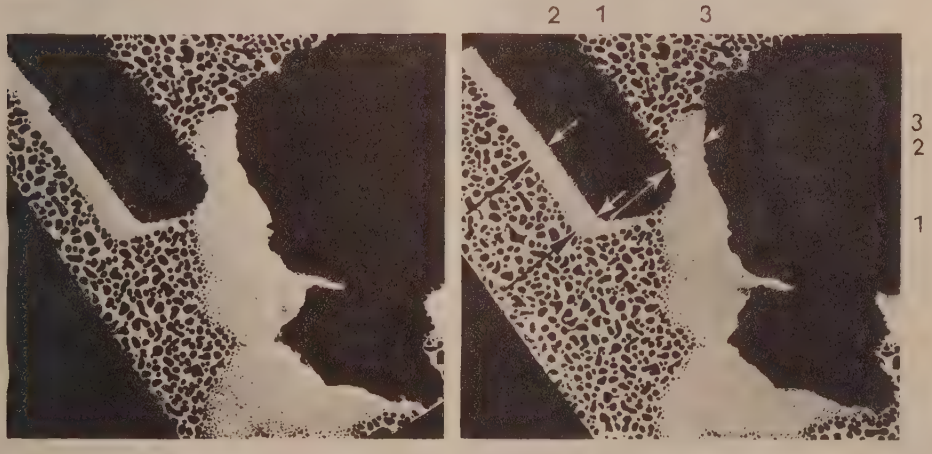


Fig. 17. Apparatur für die Schrägbestäubung übermikroskopischer Präparate zur Ausmessung ihrer Tiefe.

A Anschlag
a Abstand: Objekt-Dampfquelle
α Bestäubungswinkel
B Doppelblende
d_1 Durchmesser der Dampfquelle
F Objektträger-Film
G Glasglocke
I Isolation
K Objektwechselschliff
M Metallgrundplatte
O Objekt
P Platinblende
R Widerstand
S Silber
T Transformator
V Vakuumleitung
W Tantal-Wanne

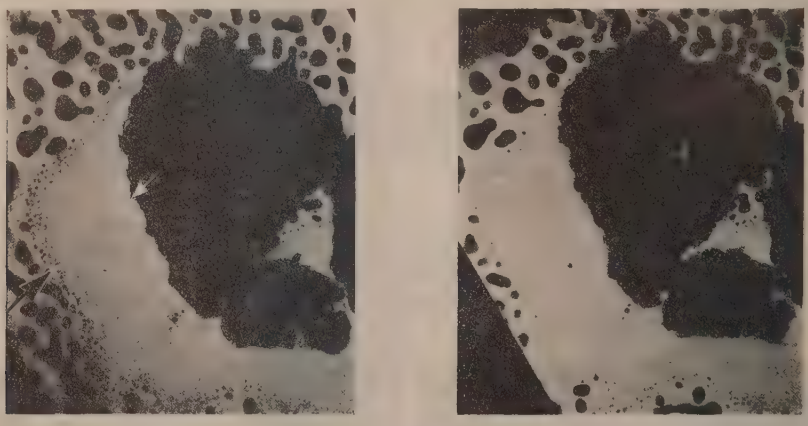


6617/41 6616/41

Fig. 18. Schmirgelkörner mit Silber unter 45° bestäubt. Vergr. el.-opt. 29000:1, $\gamma = 10°$.

Für die Bestäubungsdichte, die mittels des Heizstromes und der Heizdauer der Dampfquelle geregelt und an dem Belag an der Innenseite der Glasglocke beurteilt werden kann, gibt es einen günstigsten Wert, bei dem der Silberniederschlag auf dem Objekt schon eine deutliche Schattenwirkung erkennen läßt, aber noch nicht soweit zusammenhängend und dick liegt, daß er unter der Einwirkung des Elektronenstrahles im Übermikroskop bei der Absorption der Elektronenenergie zu großen Tropfen zusammenschmilzt. In Fig. 18 ist ein Präparat (Schmirgel), das zur Beurteilung der Korndimensionen mit dem Schrägbestäubungsverfahren (45°) behandelt worden ist,

wiedergegeben. Es wurden stereoskopische Aufnahmen davon angefertigt, um eine Nachprüfung der aus der Schattenausmessung erhaltenen Tiefenwerte mit Hilfe des oben besprochenen Stereokomparators zu ermöglichen. Die Richtung des Schattens ist leicht festzustellen, seine Länge wird am besten an einer Objektstelle gemessen, die sich in der Schattenkontur eindeutig abzeichnet. Bei scharfkantigen Kristallen sind solche Punkte besonders leicht aufzufinden. In den nicht abgeschatteten Gebieten des Filmes ist der Silberbelag während der Betrachtung im Übermikroskop zu kleinen Tröpfchen zusammengelaufen, ohne daß aber dadurch eine Aufhebung der Schattengrenze eingetreten ist. Als Folge der räumlichen Ausdehnung der Silberdampfquelle ist als Übergang vom „Schatten" zur vollen Versilberung ein „Halbschatten"-Gebiet entstanden, in dem infolge der zum „Kernschatten" hin abnehmenden Silberdeckung nicht mehr genügend Material zur Bildung von Tröpfchen vorhanden ist, so daß sich die Grenze des Halbschattens in einer plötzlichen Änderung der Tröpfchengröße markiert. Aus diesem Grunde lassen sich auch solche Präparate noch auswerten, bei denen eine über das normale Maß hinausgehende Silberbestäubung verbunden mit starker Elektronenbestrahlung im Übermikroskop zu verhältnismäßig sehr großen Silbertropfen geführt hat, wie in Fig. 19. Denn in dem Gebiet abnehmender Silberbestäubung wird die



6605/41 6604/41

Fig. 19. Schmirgelkörner mit Silber unter 45° bestäubt. Vergr. el.-opt. 29000:1, $\gamma = 10°$.

Tröpfchengröße mit sichtbarem Übergang kleiner. Die wahre Länge des Halbschattens, die bei der genauen Ausmessung der Schattenlänge berücksichtigt werden muß, ist aus den vorliegenden Aufnahmen schwer zu bestimmen, weil auch im Kernschattengebiet Silberdampfteilchen liegen, die durch Streuung von ihrer ursprünglichen Richtung abgekommen sind.

Da aber der Halbschatten bei der Ausmessung der Schattenlänge ins Gewicht fällt, wurde rechnerisch die Länge des Halbschattens nach der in Fig. 20 aufgezeichneten geometrischen Anordnung bestimmt. In der Skizze bedeutet d_1 den Durchmesser der Metalldampfquelle in seiner Ausdehnung senkrecht zur Bestrahlungsachse, die durch den Punkt P_m des um den Winkel α gegen die Achse geneigten Objektes verläuft. Die in Fig. 17 angegebene Doppelblende vor dem Objekt wird hier nicht berücksichtigt, da die Blendenbohrungen so groß waren, daß die den Halbschatten begrenzenden Strahlen frei hindurchfallen konnten. Aber auch wenn diese Bohrungen kleiner gewählt werden, sind die im folgenden mitgeteilten Beziehungen weiterhin richtig, wenn man für d_1 den begrenzenden Blendendurchmesser und für a den Abstand dieser Blende vom Objektpunkt einsetzt. Da sich l mit dem Abstand x des betrachteten Punktes P von der Achse, mit der Tiefe Δy des Objektes über dem Objektträger und mit dem Neigungswinkel α ändert, wurde die Größe von l für den allgemeinen Fall bestimmt. Nach einfachen trigonometrischen Beziehungen ergibt sich:

$$l = s_1 + s_2 = \Delta y\,[c\,\mathrm{tg}\,(\alpha-\beta) - c\,\mathrm{tg}\,(\alpha+\delta)]; \qquad [13]$$

darin ist

$$\mathrm{tg}\,\beta = \frac{\frac{d_1}{2} + x\sin\alpha}{a + x\cos\alpha} \qquad [14]$$

$$\mathrm{tg}\,\delta = \frac{\frac{d_1}{2} - x\sin\alpha}{a + x\cos\alpha} \qquad [15]$$

Für $x = 0$ wird $\beta = \delta$.

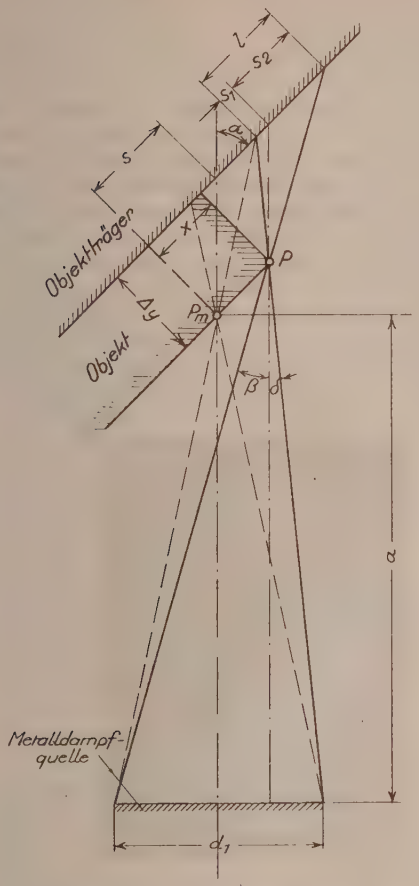


Fig. 20. Schatten- und Halbschattenlänge eines Objektes bei Schrägbestäubung.

Länge des Halbschattens für Punkt P:

$$l = s_1 + s_2 = \Delta y\,[\mathrm{ctg}(\alpha - \beta) - \mathrm{ctg}(\alpha + \delta)]$$

$$\mathrm{tg}\,\beta = \frac{\frac{d_1}{2} + x \sin\alpha}{a + x\cos\alpha}$$

$$\mathrm{tg}\,\delta = \frac{\frac{d_1}{2} - x \sin\alpha}{a + x\cos\alpha}.$$

Bei den folgenden Betrachtungen sollen die in Fig. 17 angegebenen Abmessungen der hier verwendeten Versuchsapparatur zugrunde gelegt werden: $\alpha = 45^0$, $d_1 = 3$ mm und $a = 48$ mm.

Die Genauigkeit der Methode.

1. Auswirkung der außerachsialen Punktlage. Der seitliche Abstand x eines auszumessenden Objektpunktes von der Achse, der zur Halbschattenberechnung gebraucht wird, ist aus dem übermikroskopischen Bilde nicht zu entnehmen und kann unter dem Lichtmikroskop (Abstand vom Mittelpunkt des sichtbaren Silberbestäubungsfleckes auf der Objektträgerblende) besonders bei sublichtmikroskopischen Präparaten nur sehr ungenau bestimmt werden. Es soll daher zunächst geprüft werden, ob eine Berücksichtigung dieser außerachsialen Lage unter den vorliegenden Verhältnissen und im Vergleich zu anderen hier auftretenden Fehlern notwendig ist.

Der Durchmesser der verwendeten Objektträgerblenden beträgt 0,05—0,07, höchstens 0,10 mm ⌀. Als größter, für die Abbildung im Übermikroskop in Frage kommender Abstand eines Objektpunktes von der Achse kommt somit $x = 0{,}05$ mm in Betracht. Mit den oben angegebenen Konstruktionsdaten der Apparatur ergibt sich als Länge des Halbschattens für eine Objekttiefe $\Delta y = 1\,\mu$

1. $l_{(x=0)} = 0{,}1253\,\mu$ für den achsialen Fall,
2. $l_{(x=0{,}05)} = 0{,}1254\,\mu$ für $x = 0{,}05$ mm.

Der Unterschied der Halbschattenwerte für die genau zentrische und für die von der Achse soweit wie möglich entfernte Lage erweist sich damit als so gering (kleiner als $\pm$ 0,01 Proz. vom Halbschatten und kleiner als $\pm$ 0,001 Proz. bezogen auf die Schattenlänge S), daß dieser Einfluß längst vernachlässigt und praktisch eine achsiale Lage der Punkte zugrunde gelegt werden kann.

2. Länge des Halbschattens. In der Gleichung zur Berechnung des Halbschattens sind einige Größen enthalten, die sich im Betrieb um geringe Beträge ändern können. Sowohl der Durchmesser der Dampfstrahlquelle, der Silberpille, als auch der Abstand a der Silberoberfläche von dem Objektpunkt P ändern sich bei der Erhitzung und beim Auswechseln des Tantalstreifens im Betrieb. Bei einer Genauigkeit für $d_1 = 3 \pm 0{,}1$ mm und für $a = 48 \pm 0{,}3$ mm ergeben sich als Halbschattenlängen für die beiden Grenzwerte $l_1 = 0{,}1342\,\mu$ und $l_2 = 0{,}1157\,\mu$. Es ist also mit einem Fehler von $\pm$ 0,93 Proz., bezogen auf die Schattenlänge $S = 1\,\mu$, zu rechnen. Auf einem 30000fachen übermikroskopischen Bilde entspricht das einer Strecke von $\pm$ 0,28 mm.

3. Schattenlänge S. Für die Berechnung der Halbschattenlänge ist aber die Genauigkeit immer noch größer als für die Ausmessung von Schattenlängen auf Bildern unter Berücksichtigung der nicht ganz scharf ausgebildeten Schattenbegrenzung. Bei sorgfältig hergestellter Bestäubung ist hierfür ein Fehler von $\pm$ 2,5 Proz. anzusetzen.

Für die praktische Ermittlung der Tiefe eines Objektes ergibt sich aus obigen Überlegungen folgender Arbeitsgang: Wie in Fig. 6 angedeutet, wird die zu einem Objekt gehörende Schattenlänge auf dem hochvergrößerten übermikroskopischen Bild bis zu der Grenze ausgemessen, an der die gleichmäßige Silberbelegung der Folie (kenntlich an einheitlicher Tröpfchengröße) beginnt. Nach Abzug des halben[9]) Halbschattenwertes, der rund 6 Proz. der Schattenlänge beträgt, ergibt sich dann die wahre Schattenlänge S (vgl. Fig. 1). Daraus läßt sich die Objekttiefe $\Delta y = \frac{S}{V}$ berechnen. Schließlich muß noch auf die Genauigkeit der Vergrößerungsbestimmung im Übermikroskop eingegangen werden, da sie von entscheidender Bedeutung nicht nur für die Objektvermessung in die Tiefe, sondern auch in Höhe und Breite ist.

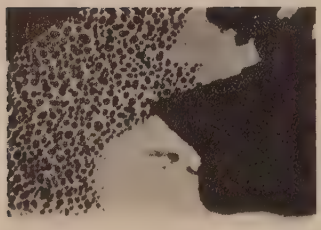
4. Vergrößerungsbestimmung im Übermikroskop. Die Objektvergrößerung wird im Übermikroskop in zwei Stufen erreicht, die einzeln ausgemessen werden können. In der ersten Stufe fällt das Bild auf einen mit einer mm-Teilung versehenen Fluoreszenzschirm, der durch ein Fenster von außen betrachtet werden kann. Aus dem Verhältnis des Zwischenbilddurchmessers zum lichtmikroskopisch auszumessenden Objektblendendurchmesser ergibt sich unter Berücksichtigung des Abstandes zwischen Schirm und Zwischenbildblende die 1. Vergrößerung.

1

6609/41

6607/41

Fig. 21a. Schmirgelkörner mit Silber unter 45° bestäubt. Vergr. el.-opt. 29000:1, $\gamma = 10°$.



6611/41

Fig. 21b. „Richtungsaufnahme" zu Fig. 21a. Teilweise Abdeckung des Bildes durch den Silberdraht, der die Kipprichtung auf das Endbild projiziert.

Unterhalb des Zwischenbildschirmes liegt eine Blende, die in dem Endbild als Bildbegrenzung auf der photographischen Platte in 2. Stufe vergrößert abgebildet wird. Der Durchmesser dieses Kreises geteilt durch den freien Durchmesser der Zwischenbildblende, der ebenfalls lichtoptisch ausgemessen werden kann, ergibt die 2. Vergrößerung. Die Angabe der Gesamtvergrößerung ist normalerweise mit einem Fehler von ca. $\pm$ 5 Proz. behaftet. Bei Anwendung besonderer Sorgfalt kann die Genauigkeit auf mindestens $\pm$ 2 Proz. erhöht werden, wenn man dafür Sorge trägt, daß die auszumessenden Blendenbohrungen sauber, kreisförmig und in achsialer Richtung weder zylindrisch noch gar kraterförmig ausgedehnt sind, damit unter dem Lichtmikroskop derselbe Blendendurchmesser ausgemessen wird, der vorher im Übermikroskop als Begren-

[9]) Die in Fig. 20 gezeichneten beiden Teile s_1 und s_2 des Halbschattens unterscheiden sich nur unwesentlich: $s_1 = 0{,}061\ \mu$ und $s_2 = 0{,}065\ \mu$ für den zentralen Fall und die vorliegenden Versuchsbedingungen.

zung des in erster bzw. zweiter Stufe vergrößerten elektronenoptischen Bildes gedient hatte.

Als Ergebnis erhält man den Wert einer mittleren Vergrößerung, der noch nichts über die zum Rand hin veränderliche Bildverzeichnung aussagt.

Die oben im einzelnen behandelten Fehlergrenzen, bezogen auf die Schattenlänge bzw. die Objekttiefe, sind im folgenden zusammengestellt.

	Proz.
1. Änderung des Halbschattens für maximale Exzentrität des Objektpunktes	± 0,001
2. Apparativ bedingte Schwankungen des Halbschattens	± 0,93
3. Ausmeßgenauigkeit, bedingt durch Grobheit der Bestäubung	± 4
4. Genauigkeit der Vergrößerungsbestimmung	± 5

Bei der Beurteilung der Ergebnisse sind praktisch nur die unter 3 und 4 angegebenen Fehler zu berücksichtigen, gegen deren Herabsetzung zunächst nur apparative und experimentelle, aber keine prinzipiellen Schwierigkeiten stehen.

Als Beispiele für das Schrägbestäubungsverfahren sind einige übermikroskopische Abbildungen der Körner eines feinen Schmirgels wiedergegeben, die zugleich als Stereopaare aufgenommen worden sind, um eine Nachprüfung der aus der Schattenausmessung erhaltenen Werte mit dem Stereokomparator möglich zu machen. In den Fig. 18, 19 und 21 sind einige mit Zahlen gekennzeichnete Punkte ausgemessen. Schatten- und Meßrichtung gehen aus den eingezeichneten Pfeilen hervor.

In Tabelle III sind die Ergebnisse der Ausmessung von Objekttiefen zusammengestellt, die

Tabelle III. Tiefenbestimmung verschiedener Objektpunkte mit der Schrägbestäubungsmethode und Vergleich mit der Stereokomparatormessung.

Figur	Punkt	Schatten auf dem Bild (mm)	$\frac{l}{2}$ (mm)	Vergrößerung el. opt. V.	Objekttiefe a. d. Schatten $S = \Delta y$ (μ)	Objekttiefe mit Stereokomparator (μ)
18	1	3,9	0,24	29 000	0,13	0,127
	2	3,2	0,19		0,10	0,101
	3	5,9	0,35		0,19	0,194
19	1	15,0	0,90	29 000	0,49	0,47
21	1	20	1,20	29 000	0,65	0,61

an denselben Bildern einerseits mit dem Schrägbestäubungsverfahren (Fehler ± 4 Proz.) und andererseits mit dem Stereokomparator gewonnen worden sind. Der Schatten ist auf beiden Stereobildern an den mit Pfeilen gekennzeichneten Stellen ausgemessen und der Mittelwert daraus in die Tabelle eingetragen worden. Die halbe Halbschattenlänge beträgt 6 Proz. der Schattenlänge. Die in Spalte 6 angegebene Schattenlänge ist bei Bestäubung unter 45° gleich der Objekttiefe. Die Ergebnisse zeigen eine im allgemeinen innerhalb der oben angegebenen Fehlergrenzen beider Verfahren liegende Übereinstimmung. Daß zuweilen größere Abweichungen vorkommen, kann seinen Grund, wie schon erwähnt, in einer zu groben Bestäubung oder aber darin haben, daß der Trägerfilm wellig liegt oder durch das Gewicht des Objektes durchgedrückt ist, so daß die Schattenausmessung fehlerhaft wird. Im Verlauf der Untersuchungen sind jedoch solche Fälle ganz vereinzelt und nur bei schadhaftem Material des Trägerfilms beobachtet worden.

In der Gegenüberstellung der einerseits mit dem Schrägbestäubungsverfahren, andererseits durch Ausmessung von Stereoaufnahmen gewonnenen Zahlenwerte für die Tiefenausdehnung von Objekten und in der weitgehenden Übereinstimmung der mit beiden Verfahren erzielten Resultate zeigt sich die Brauchbarkeit beider Wege, die je nach der Art des Objektes angewendet werden können. So wird man die stereoskopische Aufnahme vorwiegend bei komplizierten Objekten wählen und möglichst solchen, die in einer mehrere Minuten dauernden Elektronenbestrahlung nicht verändert werden, während sich das Schrägbestäubungsverfahren, bei dem eine Aufnahme zur Dickenbestimmung genügt, besonders für einzeln liegende, einfache Objekte (z. B. Kristalle, Bakterien u. a.) eignet, die man nur einer kurzen Elektronenbestrahlung aussetzen will.

Zusammenfassung.

Ausgehend von der normalen photographischen Stereoaufnahme werden die geometrischen Zusammenhänge bei dem Entstehen, Betrachten und Ausmessen der mit dem Lichtmikroskop und dem Elektronenmikroskop hergestellten stereoskopischen Bilder gezeigt. Für die Anfertigung von Stereobildern im Übermikroskop werden nach Erwähnung der bereits vorhandenen Methoden zwei

neue Vorschläge und damit erzielte Ergebnisse mitgeteilt: 1. Ein Stereokopf, bei dem die Objektkippung innerhalb des Vakuums ohne Ausschleusen des Objektes oder Zusatzeinrichtungen vorgenommen werden kann, und 2. der „Stereokondensor", ein Verfahren, nur durch Änderung der Bestrahlungsrichtung während des normalen Mikroskopiervorganges eine Stereowirkung zu erzielen. Die Fehlermöglichkeiten werden abgeschätzt und einige für die Ausmessung der Objekttiefen wichtige Unterschiede zwischen Licht- und Elektronenstrahlengang behandelt. Ferner wird ein Weg angegeben, die richtige Zuordnung der bei Abbildung mit Magnetlinsen gegen das Objekt verdrehten Bilder zur Betrachtung unter dem Stereoskop zu erleichtern. An übermikroskopischen Stereoaufnahmen werden einige Beispiele für die Ausmessung der Tiefe sublichtmikroskopischer Objekte gegeben, die zum Teil zu neuen Erkenntnissen über den räumlichen Aufbau feinster Strukturen (Diatomeen) führen. Schließlich wird ein neues Verfahren mitgeteilt, die Tiefe übermikroskopischer Objekte durch Schrägbestäubung mit Metall an einem einzigen Bilde festzustellen. Die Fehler der Methode werden abgeschätzt, die Ergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung mit den stereophotogrammetrisch gewonnenen Werten.

Schrifttum.

1. C. Pulfrich, Stereoskopisches Sehen und Messen (Jena 1911).
2. L. E. W. von Albada, Stereophotographie, Handbuch der wissenschaftlichen und angewandten Photographie (Wien 1931).
3. R. Finsterwalder, Photogrammetrie (Berlin 1939).
4. E. Ruska, DRP. 659092 (1934).
5. M. v. Ardenne, Z. Physik **115**, 339 (1940).
6. W. Eitel und E. Gotthardt, Naturwiss. **28**, 367 (1940).
7. B. v. Borries und E. Ruska, Erg. exakt. Naturwiss. **19**, 256 (1940). a) S. 287 und 290—291.
8. H. O. Müller und E. Ruska, Kolloid-Z. **95**, 21 (1941).
9. M. v. Ardenne, Elektronenübermikroskopie (Berlin 1940).
10. H. Ruska, Naturwiss. **27**, 287 (1939).
11. G. Hass und H. Kehler, Kolloid-Z. **95**, 26 (1941).
12. H. Mahl, Jb. AEG-Forschg **7**, 43 (1940). Prinzipskizze der Vorrichtung für Stereoaufnahmen in Henneberg ETZ **61**, 773 (1940).
13. J. Dosse, Z. Physik **117**, 722 (1941), insbes. 750.
14. H. O. Müller und C. W. A. Pasewaldt, Naturwiss. **30**, 55 (1942).
15. W. Glaser, Z. Physik **117**, 285 (1941).
16. B. v. Borries und E. Ruska, Naturwiss. **27**, 281 (1939).

Aus dem Institut für Experimentalphysik der Königl.-Ungarischen Horthy Miklós-Universität und der Kolloidabteilung des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität Leipzig.

Neuere Untersuchungen über die Leitfähigkeit der Gelatine-Farbstoffphosphore.

Von Lajos Gombay (Szeged, Ungarn, z. Zt. Leipzig).

(Eingegangen am 16. März 1942)

I. Einleitung.

In einer meiner vorhergehenden Arbeiten[1]) habe ich die Resultate meiner Untersuchungen über die Leitfähigkeit der festen Gelatinephosphore im Zusammenhang mit der Temperaturänderung schon veröffentlicht. Es ergaben sich kurz zusammengefaßt folgende Resultate: Bei Zimmertemperatur wächst die Leitfähigkeit des Phosphors mit der Konzentration des Farbstoffes. Bei höherer oder niedrigerer konstanter Temperatur verliert der Phosphor seine Leitfähigkeit binnen kurzer Zeit. Wird die Temperatur gleichmäßig erhöht, so wächst die Leitfähigkeit zuerst, erreicht ein Maximum, dann nimmt sie ab, und schließlich wird sie infolge einer neuen inneren positiven elektromotorischen Kraft wieder größer.

Im ersten Teile meiner gegenwärtigen Untersuchungen erforschte ich bei Zimmertemperatur jene Änderungen der Leitfähigkeit, die infolge von Vorströmen verschiedener Dauer unter der Wirkung der äußeren Spannung eintraten. Im zweiten Teile untersuchte ich die charakteristischen Eigenschaften des Entstehens der neuen Elektromotorischen Kraft.

Die Leitfähigkeit von Rhodulin Orange N (10^{-2} g/cm³) wurde bei gleichmäßigem (3° C/min) Temperaturanstieg untersucht. Die Dimensionen der untersuchten Gelatinephosphorplatten und die Untersuchsvorrichtung waren dieselben, die ich in meiner vorhergehenden Arbeit gebraucht habe.

[1]) L. Gombay, Acta Chem. Min. et Phys. **7**, 2 (1939); siehe auch P. Fröhlich und L. Gombay, Kolloid-Z. **94**, 147 (1941); H. Mischung, ebenda, 153.

II. Die Wirkung der Vorströme bei Zimmertemperatur auf die Leitfähigkeit der Gelatine-Farbstoffphosphorese.

A. Meßergebnisse.

Während meiner jetzigen Untersuchungen fand ich, daß die Kurven — die den Zusammenhang zwischen Temperaturen der Gelatinephosphore und den durchfließenden Stromstärken zeigen — stark davon abhängig sind, wie lange die Gelatine-Farbstoffphosphore bei konstanter Zimmertemperatur vor der gleichmäßigen Temperaturerhöhung unter der Wirkung der äußeren Spannung von Strom durchflossen wurden. Wenn der Phosphor bei konstanter Zimmertemperatur unter der Wirkung der äußeren Spannung vom Strom durchflossen wird, so nenne ich diesen Vorgang kurz: Vorstrom des Phosphors bei Zimmertemperatur. Die Kurven wurden untersucht, indem der Phosphor nach der Einschaltung der äußeren Spannung sofort unter die Wirkung der gleichmäßigen Temperaturerhöhung gesetzt wurde. Diese Ergebnisse zeigen die „*a*"-Kurven der Fig. 1, 2, 3, 4 und 5. Die Resultate, die man nach halbstündigem Vorstrom bekommt, sind in den „*b*"-Kurven der Fig. 1, 2, 3, 4 und 5 wiedergegeben. In den „*c*"-Kurven der Fig. 1, 2, 3, 4 und 5 zeigen sich die Ergebnisse, die man nach 14stündigem Vorstrom mißt. Da nach meiner vorhergehenden Abhandlung die Kurven von der Größe der äußeren elektromotorischen Kraft in großem Maße abhängig sind, mußte ich diese bei verschiedenen äußeren Spannungen ausmessen. Die Versuche wurden mit 0,55, 1,3, 2,6, 5,2 und 13,2 Volt äußerer Spannung durchgeführt (siehe in der Reihe Fig. 1, 2, 3, 4 und 5).

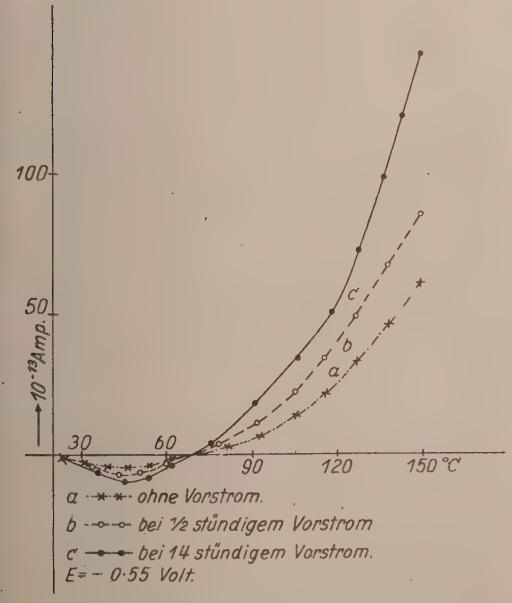


Fig. 1

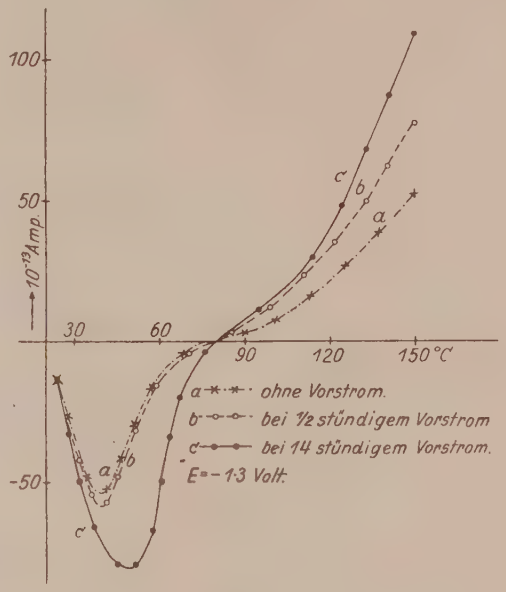


Fig. 2

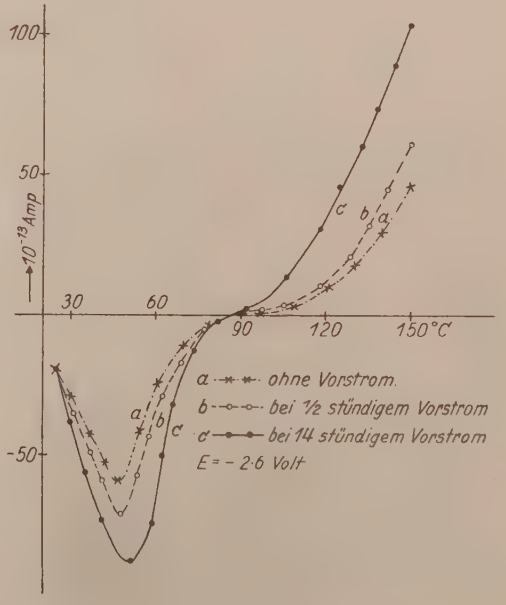


Fig. 3

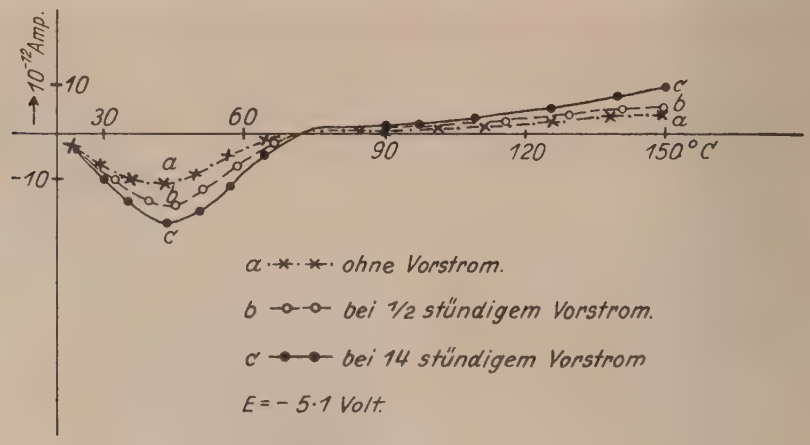


Fig. 4

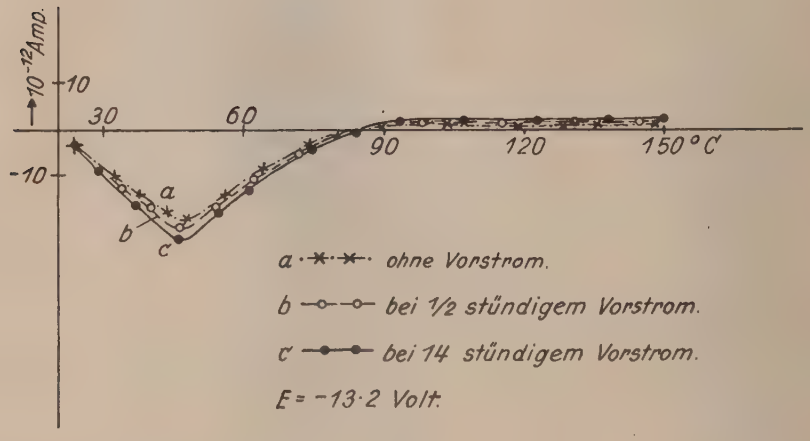


Fig. 5

Bei dem Vergleich der einzelnen Figuren muß man darauf achten, daß die Maßstäbe in Fig. 4 und 5 zehnmal größer gewählt werden mußten als in Fig. 1, 2 und 3. Ferner zeigte die Leitfähigkeit, als sie bei drei verschiedenen Platten bei Zimmertemperatur nacheinander mit derselben äußeren Spannung gemessen wurde, stets einen kleinen Unterschied auf, wie aus dem in meiner vorhergehenden Arbeit angegebenen Grunde hervorgeht. Doch aus Vergleichsgründen ist es zweckmäßiger, immer mit demselben Anfangswert zu arbeiten. Deshalb habe ich die bei Zimmertemperatur unter derselben Spannung durchfließenden Stromintensitäten dreier verschiedener Vorströme als gleich angenommen, und demgemäß habe ich die bei gleichmäßiger Temperaturerhöhung durchfließenden Stromintensitäten proportional umgerechnet. Die Figuren und die Tabellen zeigen diese umgerechneten Werte.

Die allgemeinen Formen sämtlicher Kurven stimmen mit denen meiner vorhergehenden Arbeit überein. Das heißt, die Leitfähigkeit der Gelatine-phosphor-Platte wächst anfangs mit zunehmender Temperatur. Bald darauf erreicht sie ein Maximum, dann nimmt sie ab, und schließlich — da negative äußere Spannung benützt wurde — wird sie Null, und nachher nimmt sie in entgegengesetzter Richtung zuerst langsam, später rasch zu.

Aus dem Vergleich der Kurven bzw. der Tabellen ergeben sich folgende Gesetzmäßigkeiten:

1. Die absoluten Werte des Kurvenminimums nehmen mit der äußeren Spannung zu, was die monotone Zunahme der dritten Reihe in Tabelle I, II und III zeigt.

2. Der bei 150° C erreichte Höchstwert nimmt mit der Zunahme der äußeren Spannung ab. Die

Tabelle I. Stromintensitäten (ohne Vorstrom).

Äußere Elektromotorische Kraft (in Volt)	—0,55	— 1,3	— 2,6	— 5,1	—13,2
Stromintensität (bei Zimmertemperatur) Einheit: 10^{-13} Amp.	— 1	— 14	— 20	— 30	—33,4
Minimum. Einheit: 10^{-13} Amp.	— 4	— 55	— 60	— 110	— 202
Vielfaches der bei Zimmertemperatur gemessenen Stromintensität	4	3,9	3	3,6	6
Bei 150° C erreichter Höchstwert Einheit: 10^{-13} Amp.	+ 61,5	+ 53	+ 46	+ 44	+ 9,7
Vielfaches der bei Zimmertemperatur gemessenen Stromintensität	61,5	3,8	2,3	1,4	0,3

Tabelle II. Stromintensitäten (bei $^1/_2$stündigem Vorstrom).

Äußere Elektromotorische Kraft (in Volt)	—0,55	— 1,3	— 2,6	— 5,1	—13,2
Stromintensität (bei Zimmertemperatur) Einheit: 10^{-13} Amp.	— 1	— 14	— 20	— 30	—33,4
Minimum. Einheit: 10^{-13} Amp.	— 7,4	— 59	— 72	— 166	— 210
Vielfaches der bei Zimmertemperatur gemessenen Stromintensität	7,4	4,2	3,6	5,5	6,3
Bei 150° C erreichter Höchstwert Einheit: 10^{-13} Amp.	+ 85	+ 78	+ 60	+ 50	+ 20
Vielfaches der bei Zimmertemperatur gemessenen Stromintensität	85	6,1	3	1,6	0,6

Tabelle III. Stromintensitäten (bei 14stündigem Vorstrom).

Äußere Elektromotorische Kraft (in Volt)	—0,55	— 1,3	— 2,6	— 5,1	—13,2
Stromintensität (bei Zimmertemperatur) Einheit: 10^{-13} Amp.	— 1	— 14	— 20	— 30	—33,4
Minimum. Einheit: 10^{-13} Amp.	—9,6	— 82	— 90	— 200	— 240
Vielfaches der bei Zimmertemperatur gemessenen Stromintensität	9,6	5,9	4,5	6,6	7,2
Bei 150° C erreichter Höchstwert Einheit: 10^{-13} Amp.	+ 142	+ 109	+ 103	+ 100	+ 21,2
Vielfaches der bei Zimmertemperatur gemessenen Stromintensität	142	7,8	5,1	3,6	0,63

5. Reihe weist in Tabelle I, II und III abnehmende Werte auf.

3. Wenn wir nach dem Faktor forschen, der uns angibt, um wieviel größer das Minimum der Kurven gegenüber der Stromstärke bei Zimmertemperatur ist, dann erfahren wir folgendes: Zuerst nimmt er mit der Zunahme der äußeren Spannung (ungefähr bis zu 2,6 Volt) ab, nachher aber wächst er mit der äußeren Spannung. Dieser Faktor ist also ungefähr bei 2,6 Volt am kleinsten. Die Werte der 4. Reihe nehmen bis zu 2,6 Volt ab, dann wachsen sie, wie aus den Tabellen I, II und III ersichtlich ist, wieder an.

4. Wenn wir weiter fragen, um wieviel der Höchstwert bei 150° C größer ist als bei Zimmertemperatur, dann sehen wir, daß dieser Faktor mit der Zunahme der äußeren Spannung abnimmt. Die 6. Reihe zeigt abnehmende Werte in Tabelle I, II und III.

Die Ergebnisse in bezug auf die Vorströme sind folgende:

1. Es gilt für jede einzelne äußere Spannung, daß das Minimum der Kurven, das ohne Vorstrom gewonnen wurde, in absolutem Wert kleiner ist als das mit halbstündigem Vorstrom ausgemessene. Das letztere ist wieder kleiner als das Minimum der Kurven, die mit 14stündigem Vorstrom gewonnen wurden. Die mittlere Vorstromdauer wurde auch untersucht, und es konnte ausnahmslos die Regelmäßigkeit festgestellt werden, daß

Tabelle IV.

Äußere Elektromotorische Kraft (in Volt)	—0,55		— 1,3		— 2,6		— 5,1		—13,2	
	Minimum	Bei 150° erreichter Höchstwert	Minimum	Bei 150° erreichter Höchstwert	Minimum	Bei 150° erreichter Höchstwert	Minimum	Bei 150° erreichter Höchstwert	Minimum	Bei 150° erreichter Höchstwert
Stromintensität (ohne Vorstrom) Einheit: 10^{-13} Amp.	—4	+61,5	—55	+ 53	—60	+ 46	—110	+ 44	—202	+ 9,7
Stromintensität (bei $^1/_2$stündigem Vorstrom) Einheit: 10^{-13} Amp.	—7,4	+ 85	—59	+ 78	—72	+ 60	—166	+ 50	—210	+20
Stromintensität (bei 14stündigem Vorstrom) Einheit: 10^{-13} Amp.	—9,6	+142	—82	+109	—90	+103	—200	+100	—240	+21
Stromintensität (bei 24stündigem Vorstrom) Einheit: 10^{-13} Amp.	—9,8	+140	—80	+110	—86	+104	—204	+102	—234	+20

je größer die Vorstromdauer des Gelatinephosphors bei Zimmertemperatur war, um so größer auch der absolute Wert des Kurvenminimums wurde (siehe Tabelle IV).

2. Dieselbe Gesetzmäßigkeit ist auch bei dem bei 150° C gemessenen Höchstwert gültig, wie aus Tabelle IV ersichtlich ist.

3. Wenn man die 4. bzw. 6. Reihen der Tabellen I, II und III unter sich vergleicht, so ergibt sich, daß die Minima bzw. die bei dem 150° C gemessenen Höchstwerte desto größere Vielfache der bei der Zimmertemperatur gemessenen Werte sind, je länger die Vorstromdauer ist.

4. Es wurde auch mit über 14stündiger Vorstromdauer experimentiert, und die Meßergebnisse zeigten, daß die Werte der Minima und Höchstwerte ungefähr so groß sind, wie bei der 14stündigen Vorstromdauer. Die bei 24stündiger Vorstromdauer gemessenen Werte enthält die letzte Reihe der IV. Tabelle. Nach diesen Meßergebnissen liegt also die Wirkungsgrenze des Vorstromes ungefähr bei 14 Stunden.

B. Die Deutung der Ergebnisse.

Die Meßergebnisse kann man auf ähnliche Weise deuten, wie in meiner vorhergehenden Arbeit. Die Gesetzmäßigkeit 1. zeigt, daß eine größere Zahl der Elektronen im Phosphor durch die absorbierte Wärmeenergie bei äußerer Spannung freigemacht wird. Nach der Gesetzmäßigkeit 2. ist die durch ordnende Einwirkung der Wärmeenergie erzeugte neue Elektromotorische Kraft desto kleiner, je größer die äußere Spannung ist. Das bedeutet mit anderen Worten, daß die ordnende Einwirkung der Wärmeenergie von der höheren Spannung gehindert wird. Zwar wird bei höherer äußerer Spannung eine größere Zahl der Elektronen, absolut genommen, durch die Einwirkung der absorbierten Wärmeenergie nach der Gesetzmäßigkeit 1. freigemacht, doch wenn man untersucht, um wieviel größer die Zahl der durch Wärmeabsorption freigemachten Elektronen wird, als die Zahl der bei Zimmertemperatur durchfließenden Elektronen, dann erfahren wir, daß es eine äußere Spannung von 2,6 Volt gibt, bei der dieses Vielfache ein Minimum aufweist. So kann die Gesetzmäßigkeit 3. gedeutet werden. Die durch die ordnende Einwirkung der absorbierten Wärmeenergie erzeugte neue Elektromotorische Kraft nimmt nicht nur im absoluten Werte mit der äußeren Spannung ab, sondern es wird auch die Zahl der losgelösten Elektronen im Verhältnis zu der bei Zimmertemperatur durchfließenden Elektronenzahl mit zunehmender äußerer Spannung immer kleiner (siehe Gesetzmäßigkeit 4.).

Die bei verschiedenen Vorströmen gefundenen Gesetzmäßigkeiten kann man so deuten:

Nach der Gesetzmäßigkeit 1. gerät der Phosphor bei Zimmertemperatur durch den Vorstrom in einen aktiveren Zustand. Es bedeutet also, je größer die Vorstromdauer bei Zimmertemperatur ist, eine desto größere Zahl der Elektronen wird durch Wärmeabsorption unter gleichen Umständen freigemacht. Ähnlicherweise entsteht, je größer die Vorstromdauer bei Zimmertemperatur ist, eine desto größere neue elektromotorische Kraft unter der ordnenden Einwirkung der absorbierten Wärmeenergie, sowohl absolut ge-

nommen, als auch im Vergleich zu dem ursprünglichen Strom bei Zimmertemperatur (siehe Gesetzmäßigkeit 2. und 3.). Die Grenze der aktivierenden Einwirkung der Vorstromdauer ist ungefähr 14 Stunden nach der Gesetzmäßigkeit 4.

III. Das Entstehen der neuen elektromotorischen Kraft.

A. Meßergebnisse.

Meine vorhergehenden Untersuchungen zeigten, daß der Phosphor im III. Teile der Kurve seine Leitfähigkeit fast gänzlich verliert. Doch unter der Wirkung der neuen elektromotorischen Kraft fließt im III. Teile der Kurve ein größerer Strom als bei Zimmertemperatur. Um diese Umstände erklären zu können, untersuchte ich die in Fig. 6, 7, 8 und 9 skizzierten Einrichtungen, deren Meßergebnisse in denselben Figuren graphisch dargestellt sind. In Fig. 6 und 7 sind solche Einrichtungen zu sehen, die ich auch vorher benützte. Neben dieser Einrichtung habe ich die Richtung des Primärstromes eingezeichnet, d. h. jene Richtung, in welcher der Strom im I. und II. Teil der

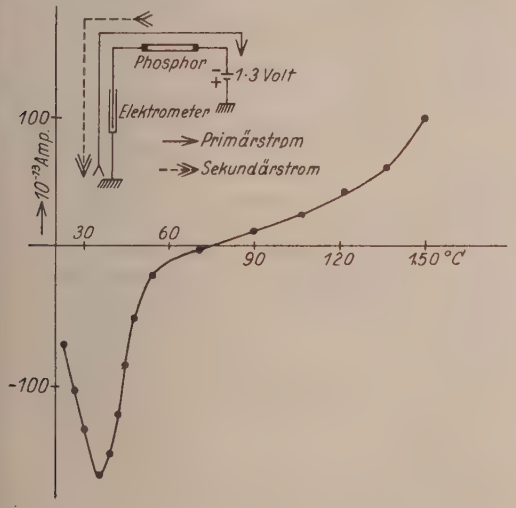


Fig. 6

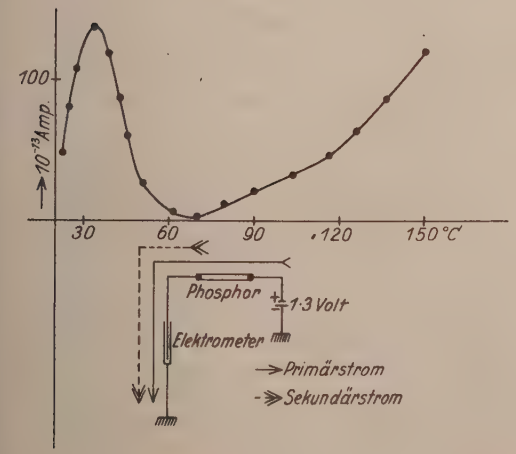


Fig. 7

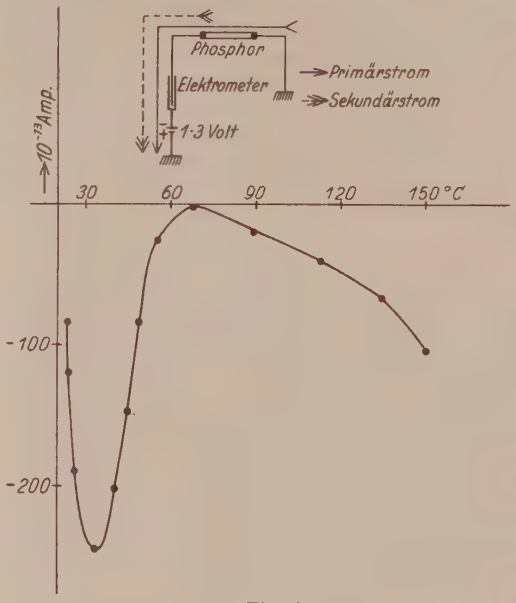


Fig. 8

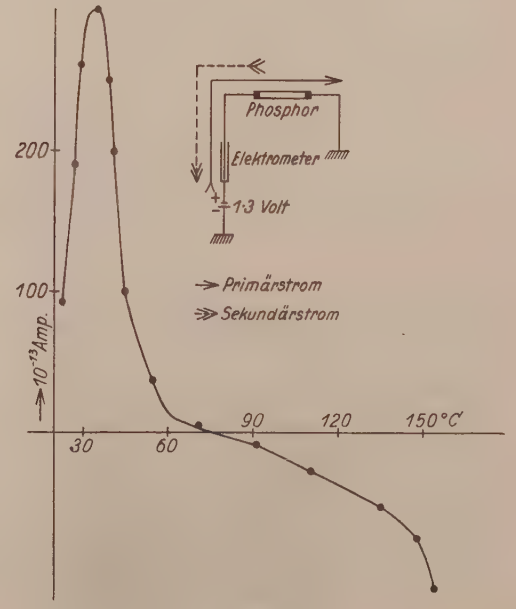


Fig. 9

Kurve fließt. Das wurde in Fig. 6, 7, 8, 9, 10 u. 11 mit einer kontinuierlichen Linie und einem einfachen Pfeil gezeichnet. Das Vorzeichen dieses Stromes ist mit dem Vorzeichen der äußeren elektromotorischen Kraft identisch. Ferner wurde die Richtung des Sekundärstromes eingezeichnet, d. h. jene Richtung, in welcher der Strom im III. Teile der Kurve unter der Wirkung der neuen elektromotorischen Kraft fließt. Das wurde in Fig. 6, 7, 8, 9, 10 und 11 mit Strichlinie und mit Doppelpfeilen gezeichnet. Der Strom im III. Teile der Kurve hat bei negativer äußerer Spannung dem Primärstrom gegenüber ein entgegengesetztes Vorzeichen; bei positiver äußerer Spannung ein mit dem Primärstrom identisches Vorzeichen, wie es sich auch aus meiner vorhergehenden Arbeit ergibt.

Wird nun die ganze Einrichtung unverändert gelassen — nur das Elektrometer symmetrisch zwischen der äußeren Elektromotorischen Kraft und dem Gelatine-Farbstoffphosphor angelegt — dann erhält man jene Einrichtungen, die in Fig. 8 und 9 skizziert wurden. Die Meßergebnisse wurden ebenfalls in denselben Figuren graphisch dargestellt.

Bei den letzteren Einrichtungen kommt man zu dem überraschenden Ergebnis, daß, wenn man auf die Phosphorplatte negative äußere Spannung schaltet, das Vorzeichen des im III. Teile der Kurve erzeugten Sekundärstromes identisch mit dem des Primärstromes wird, d. h. entgegengesetzt wie bei entsprechender Einrichtung in Fig. 6, obwohl in beiden Fällen negative äußere Spannung benützt wurde (siehe Fig. 8).

Nach der Einrichtung in Fig. 9 wird das Vorzeichen des Sekundärstromes bei positiver äußerer Spannung dem des Primärstromes gegenüber entgegengesetzt, d. h. entgegengesetzt wie bei entsprechender Einrichtung in Fig. 7, obwohl in beiden Fällen positive äußere Spannung benützt wurde.

Das oben Gesagte zusammenfassend erfährt man, daß die Richtung des Sekundärstromes im III. Teile der Kurve davon abhängig ist, ob man den Strom zwischen der Phosphorplatte und der äußeren elektromotorischen Kraft mißt oder aber auf der anderen Seite der Phosphorplatte. In allen Fällen führt die Richtung des Sekundärstromes ausnahmslos vom Phosphor nach der Erde. Das heißt im Sekundärstrom fließen die Elektronen immer von der Erde nach der Phosphorplatte zu.

Übrigens wurden die in Fig. 6 und 8 bzw. 7 und 9 ersichtlichen Einrichtungen auch vereinigt durchgeführt, wobei zwei Elektrometer gleichzeitig verwendet wurden. Das Ergebnis zeigt sich mit dem Ergebnis der vorher besprochenen Sondermessungen vollkommen identisch. Sowohl bei Anwendung positiver als auch negativer äußerer elektromotorischer Kraft hat immer nur der Strom des einen Elektrometers seine Richtung bei dem Übergang zum III. Teil der Kurven verändert, und zwar bei positiver äußerer Spannung jener, der zwischen der äußeren Spannung und dem Phosphor floß, und bei negativer äußerer Spannung der andere (siehe Fig. 10 und 11).

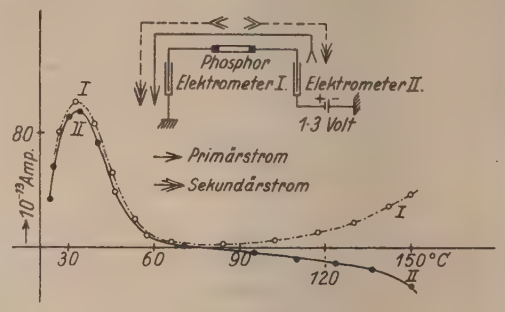


Fig. 10

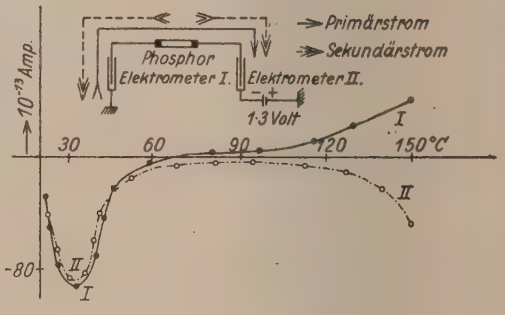


Fig. 11

B. Die Deutung der Ergebnisse.

Diese Ergebnisse kann man ebenso deuten wie die bisherigen, nun wird es aber verständlicher, daß, obwohl die Phosphorplatte im III. Teil der Kurve fast keine Leitfähigkeit hat, doch hier ein verhältnismäßig großer Strom fließt. Da die Elektronen im Sekundärstrom im III. Teil der Kurve stets nach dem Phosphor fließen, muß man annehmen, daß die Elektronen in die Berührungsschicht der Elektrode und des Phosphors fließen, denn die Phosphorplatte selbst verlor schon ihre Leitfähigkeit. Widrigenfalls müßte man annehmen, daß in derselben Zeit zwei Ströme entgegengesetzter Richtung durch den Phosphor fließen. Die neue elektromotorische Kraft entsteht demgemäß in der Berührungs-

schicht der Elektrode und des Phosphors, wie Goldmann[2]) bei alkoholischer Eosinlösung durch lichtelektrische Wirkung das Entstehen einer neuen elektromotorischen Kraft nur in der dünnen Lösungsschicht der Elektrode bemerkte. Folglich gerät der Phosphor im III. Teil der Kurve in einen Zustand, in dem die Elektronen von den nahestehenden Phosphorschichten der beiden Elektroden in allen Fällen aufgenommen werden, auch dann, wenn die Aufnahme der Elektronen eine solche Stromrichtung bedeutet, die der Stromrichtung der äußeren elektromotorischen Kraft entgegengesetzt ist.

IV. Zusammenfassung.

Die Änderung der Leitfähigkeit der Gelatine-Farbstoffphosphore wurde unter der Wirkung von Vorströmen bei Zimmertemperatur untersucht. Ferner wurde nach den Eigenschaften des Entstehens der neuen, bei gleichmäßiger Temperaturerhöhung erzeugten elektromotorischen Kraft gesucht.

Es ergaben sich folgende Resultate:

1. Die Minima der Kurven — die den Zusammenhang zwischen den Temperaturen des Phosphors und den durch den Phosphor fließenden Stromintensitäten bei gleichmäßiger Temperaturänderung angeben — nehmen in absoluten Werten mit der Zunahme der äußeren Spannung zu, und demgegenüber nehmen die bei 150° C erreichten Höchstwerte mit der Zunahme der äußeren Spannung ab.

2. Die Minima bzw. die bei 150° C erreichten Höchstwerte der Kurven sind in absoluten Werten um so größer, je größer die Vorstromdauer bei Zimmertemperatur ist. Die obere Grenze der Wirkungsdauer des Vorstromes ist 14 Stunden.

3. Die während der gleichmäßigen Temperaturzunahme entstehende neue elektromotorische Kraft ist an beiden Enden der Phosphorplatte von Phosphor nach der Erde zu gerichtet, d. h. die Elektronen fließen an beiden Seiten des Phosphors in die Phosphorplatte. Es ist also anzunehmen, daß die neue elektromotorische Kraft in der Berührungsschicht des Phosphors und der Elektroden entsteht.

* * *

Vorliegende Arbeit wurde im Institut für Experimentalphysik der Königlichen Ungarischen Horthy Miklós-Universität mit den Mitteln der Rockefeller Foundation vollendet. Für die vielseitige Beihilfe und für die vielen wertvollen Ratschläge möchte ich auch an dieser Stelle dem Direktor des Instituts, Herrn Professor Dr. Pál Fröchlich, und dem Direktor der Gewerbe-Oberschule, Herrn Gábor v. Nemes Czike, herzlichst danken. Ebenso gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Wo. Ostwald für sein Interesse an der vorliegenden Arbeit, die in seinem Institut fertiggestellt wurde.

[2]) Goldmann, Ann. d. Phys. **27**, 449 (1908).

Aus der Physikalisch-chemischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Bonn.

Untersuchungen über die Adsorption von Gasen von kleinsten bis zu höchsten Drucken.

II. Ableitung und physikalische Diskussion der Gleichungen der idealen Adsorption.

Von A. von Antropoff.

Inhaltsverzeichnis.

1. Definition der absoluten und der differentiellen Adsorption.
2. Die Ableitung der Isothermengleichungen nach Eucken, Langmuir und Hückel.
3. Die Gleichungen der idealen absoluten Adsorption als Funktion des Druckes.
4. Die Gleichungen der idealen absoluten Adsorption als Funktion der Dichte.
5. Die Gleichungen der idealen differentiellen Adsorption als Funktion der Dichte.
6. Die Isothermenscharen der absoluten und der differentiellen Adsorption als Funktion der Dichte bei variablem q (Temperatur).
7. Die Gleichungen der idealen absoluten und differentiellen Adsorption als Funktion des Druckes.
8. Die Isothermenscharen der absoluten und der differentiellen Adsorption als Funktion des Druckes bei variablem q (Temperatur).
9. Die Funktion: Adsorbiertes Gas geteilt durch die Dichte oder den Druck des Gases.

Zusammenfassung. Schluß. Schrifttum.

Im Teil I (1) wurden die Gleichungen der idealen absoluten und differentiellen Adsorption einer mathematischen Analyse unterworfen, wobei physikalische Gesichtspunkte nur soweit berücksichtigt wurden, als es zum Verständnis der Gleichungen notwendig war. In diesem Teil sollen die Gleichungen physikalisch abgeleitet und diskutiert werden, wodurch die Konstanten

und die Ergebnisse der mathematischen Analyse der Gleichungen ihren physikalischen Sinn erhalten.

1. Definition der absoluten und der differentiellen Adsorption.

Die in Teil I gegebenen Definitionen (2) sollen hier genauer begründet werden. Eine klare Unterscheidung erscheint mir besonders deswegen notwendig zu sein, weil die Bezeichnung Adsorption im Schrifttum bald in einem und bald in anderem Sinn benutzt wird, oft ohne eine Definition vorauszuschicken. Folgende kurze Übersicht soll das dartun: A. Eucken (3, 4), E. Hückel (5) und viele andere Autoren verstehen unter der Adsorption die „Überschußmenge" des Gases an der Oberfläche des Adsorbens, also das, was ich im Teil I als die differentielle Adsorption bezeichnet habe. H. Dohse und H. Mark (6) nennen „ein Atom adsorbiert, wenn sein Mittelpunkt sich in einer Schicht von der Dicke Δ befindet". Diese Definition entspricht unserer absoluten Adsorption. O. Blüh und N. Stark (7) sagen: „Unter Adsorption verstehen wir einen Vorgang, bei welchem ein Stoff — das Adsorptiv — an einer Substanz — das Adsorbens — anhaftet." Auch diese Definition entspricht der absoluten Adsorption, doch werden unterschiedlich von Dohse und Mark und auch von mir nicht alle Molekeln, die sich im Adsorptionsraum befinden, als adsorbiert angesehen, sondern nur die „anhaftenden". Eine ähnliche Stellung nimmt I. Langmuir (8) in seinen grundlegenden Arbeiten ein, indem er annimmt, daß ein Teil der Molekeln, welche die Oberfläche treffen, „reflektiert" und ein anderer Teil „kondensiert" wird. J. W. Mc Bain (9) bringt in seiner Monographie über die Adsorption nur beiläufig eine Definition der Adsorption, und zwar als Überschußmenge. Eine Unterscheidung zwischen „theoretischer" und „praktischer" Adsorption (diese Gegenüberstellung entspricht annähernd, aber nicht genau unserer Gegenüberstellung von absolut und differentiell) hält er aber nur für berechtigt bei der Auffassung der Adsorption als Chemosorption. Praktisch hält er aber auch dann den Unterschied für unwesentlich (10). Allen genannten und noch anderen Autoren scheint mir aber gemeinsam zu sein, daß die Gleichungen, die sie ableiten oder benutzen (Varianten der Langmuir'schen Gleichung), sich auf die absolute Adsorption beziehen, während die Prüfung der Gültigkeit an den Isothermen der differentiellen Adsorption geschieht. Das mag in manchen Fällen bei kleinen Drucken berechtigt sein. Unzulässig ist es aber bei höheren Drucken, und vor allem erscheint es mir niemals als statthaft, aus Messungen bei kleinen Drucken, also von Isothermen der differentiellen Adsorption, auf Sättigungswerte bei hohen Drucken zu extrapolieren, da diese Extrapolation nicht zum Sättigungswert der absoluten, sondern zum Maximum der differentiellen Adsorption führt*).

Wir wollen jetzt die beiden Begriffe der Adsorption bzw. der adsorbierten Gasmenge genauer definieren:

Unter dem differentiell adsorbierten Gas wollen wir das Mehr an Gas verstehen, welches sich in der an das Adsorbens angrenzenden Gasphase befindet, gegenüber derjenigen Gasmenge, welche sich im gleichen Raum befinden würde, wenn die Gasdichte in der ganzen Gasphase bis an die Oberfläche des Adsorbens dieselbe wäre wie im Raum, in welchem die Adsorptionskräfte keinen Einfluß auf die Dichte haben. Die so definierte adsorbierte Gasmenge entspricht der Gasmenge, welche in den Adsorptionsversuchen direkt gemessen wird. Charakteristisch für die differentielle Adsorption ist, daß sie gleich 0 werden muß, wenn der Druck so hoch steigt, daß der Unterschied zwischen der Dichte an der Oberfläche des Adsorbens und in dem übrigen Raum verschwindet.

Unter dem absolut adsorbierten Gas wollen wir die gesamte Gasmenge verstehen, welche sich im Adsorptionsraum, d. h. der Gasschicht befindet, in welcher infolge der adsorbierenden Kräfte eine Verdichtung des Gases stattfindet. Charakteristisch für diese Adsorption ist, daß sie sich mit steigendem Druck einem konstanten Wert nähern muß, der dann erreicht ist, wenn der ganze Adsorptionsraum von den Gasmolekeln in dichtester Packung ausgefüllt ist. Diesen konstanten Wert nennt man den Sättigungswert. Während also die absolute Adsorption den Sättigungswert erreicht, sinkt die differentielle Adsorption nach Erreichung eines Maximums auf den Wert 0.

Der Begriff der differentiellen Adsorption hat gegenüber demjenigen der absoluten Adsorption den Vorteil, daß er keine willkürliche Annahmen erfordert. (Von der Schwierigkeit, das Volumen der Gasphase anzugeben, wenn die Poren des Adsorbens von gleicher Größenordnung sind wie die Molekeln des Adsorptes, kann in der Regel

*) In bezug auf die Adsorption in Lösungen hat Wo. Ostwald wiederholt auf die Notwendigkeit einer strengen Definition und der Unterscheidung zwischen verschiedenen Begriffen der Adsorption hingewiesen (z. B. Kolloid-Z. 87, 128, 1939).

abgesehen werden.) Die fast hypothesenfreie Definition der differentiellen Adsorption ist wahrscheinlich der Grund, weshalb von den meisten Autoren dieser Begriff allein angewandt wird. Dem Verfasser erscheint es aber nicht als möglich, sich mit diesem Begriff allein zu begnügen, weil er den Nachteil hat, daß nach deren Definition dieselben Molekeln, die wir bei kleineren Drucken als adsorbiert betrachtet haben, bei höheren Drucken als nicht adsorbiert ansehen müssen, obgleich sich im Zustand der adsorbierten Molekeln nichts geändert hat.

Entsprechend hat der Begriff der absoluten Adsorption folgende Vorteile:

1. Die Zahl der adsorbierten Molekeln wächst mit steigendem Druck bis zu dem Sättigungswert.

2. Die meisten Versuche, eine Gleichung der Adsorptionsisotherme abzuleiten, führen direkt zu der absoluten Adsorption. Hierher ist z. B. die Langmuir'sche Ableitung zu rechnen.

Dem stehen aber auch folgende Mängel gegenüber:

1. Experimentell bestimmen wir stets primär die differentielle Adsorption.

2. Um aus der differentiellen Adsorption die absolute zu erhalten, müssen wir zu der differentiell adsorbierten Gasmenge diejenige Gasmenge hinzuaddieren, welche der Adsorptionsraum bei normaler Dichte des Gases enthalten würde. Diese Gasmenge hängt aber von mehr oder weniger hypothetischen Annahmen über das Volumen und besonders die Höhe des Adsorptionsraumes ab.

3. Selbst wenn man die Größe des Adsorptionsvolumens als bekannt ansieht, gehen die Ansichten darüber auseinander, ob alle Molekeln, welche sich im Adsorptionsraum befinden, als adsorbiert anzusehen sind, oder nur ein Teil von ihnen. Während einige Forscher alle Molekeln als adsorbiert ansehen, welche sich im Adsorptionsraum befinden, machen andere einen Unterschied zwischen Molekeln, welche von der Oberfläche des Adsorbens „reflektiert" und solchen, welche „adsorbiert" werden, oder zwischen solchen, welche „eine gewisse Zeit haften bleiben", und solchen, die „die Oberfläche sofort wieder verlassen" (11). Wo kann die Grenze gezogen werden zwischen „eine gewisse Zeit" und „sofort"? Auch die Reflexion braucht eine endliche Zeit, und das „Anhaften" kann unendlich kurz werden. Ich habe deshalb auf diese Unterscheidung verzichtet und bezeichne wie H. Dohse und H. Mark (6) alle Molekeln als adsorbiert, welche sich in bestimmtem Abstand von der Oberfläche des Adsorbens befinden.

Unbefriedigend ist aber schließlich bei dieser Definition der absoluten Adsorption der Umstand, daß der Sättigungswert nur noch von der Größe des Adsorptionsvolumens und den Abmessungen der Molekeln des Adsorptes abhängt und von den adsorbierenden Kräften allenfalls abhängen könnte, wenn wir eine Adsorption in mehreren Molekelschichten annehmen. Alle Erfahrungen sprechen aber zugunsten der Adsorption nur in monomolekularen Schichten.

Das Resultat dieser Gegenüberstellung ist, daß wir mit keinem von beiden Begriffen der Adsorption allein auskommen, sondern je nach Ziel und Zweck den einen und den anderen Begriff benutzen müssen.

2. Die Ableitung der Isothermengleichung nach Eucken, Langmuir und Hückel.

Wie schon früher (Teil I, S. 249) bemerkt wurde, ist man auf sehr verschiedenen Wegen zu Gleichungen der idealen absoluten Adsorption von der Langmuir'schen Form

$$y = \frac{ax}{1 + bx}$$

gekommen. Im Schrifttum werden meistens zwei grundsätzlich verschiedene Methoden der Ableitung unterschieden. Die eine, ältere, betrachtet das Adsorpt als ein verdichtetes Gas, auf das die Gaszustandsgleichung angewandt werden kann. Eine exakte Anwendung dieser Anschauung geschah erstmalig durch A. Eucken (12), welcher auf die Verteilung der Molekeln zwischen dem Adsorptionsraum und der freien Gasphase den Bolzmann'schen e-Satz anwandte. Daraus erhielt er (13) die Gleichung

$$a = \frac{2 r e^{\frac{W}{RT}} \frac{p}{RT}}{1 + b e^{\frac{W}{RT}} \frac{p}{RT}}$$

für die Menge des adsorbierten Gases je qcm Oberfläche des Adsorbens, wenn angenommen wird, daß die Dicke der Adsorptionsschicht gleich dem Durchmesser $2r$ der Gasmolekeln ist. Dabei ist W die Adsorptionswärme und b der minimale Raumbedarf der Molekeln des Gases. $2r$ ist damit auch das Adsorptionsvolumen je qcm. Für große Werte von p ergibt sich der konstante Sättigungswert $a_s = 2r/b$.

Die Gleichung gibt uns die absolute Adsorption als Funktion des Druckes und der Temperatur.

I. Langmuir (8) entwickelte die nach ihm benannte Gleichung unter der Annahme, daß die

Gasmolekeln durch freie Valenzen der Oberfläche des Adsorbens locker chemisch gebunden werden, so daß sie nach einer gewissen, mittleren „Verweilzeit" an der Oberfläche wieder „verdampfen". Das Adsorptionsgleichgewicht entspricht danach einem stationären Zustand, in welchem in der Zeiteinheit gleichviele Molekeln „kondensieren" und „verdampfen". Diese Betrachtung führte, in der Schreibweise von E. Hückel (14), zu der Gleichung

$$a = \frac{z\sigma\sqrt{\frac{RT}{2\pi M}}\,n}{1 - N\sigma\sqrt{\frac{RT}{2\pi M}}\,n}.$$

In ihr bedeuten:

- a die Zahl der adsorbierten Mole/qcm;
- n die Dichte des Gases in der freien Gasphase in Mol/ccm;
- z die Zahl der aktiven Stellen je qcm der Oberfläche des Adsorbens;
- σ die mittlere „Lebensdauer" einer Molekel im adsorbierten Zustand geteilt durch z;
- N die Loschmidt'sche Zahl;
- M das Molekulargewicht des Gases.

Der Wurzelausdruck ist gleich der Zahl der in der Zeiteinheit bei der Dichte 1 des Gases die Einheit der Oberfläche des Adsorbens treffenden Gasmolekeln.

In dieser Gleichung kommt das Eigenvolumen der Molekeln nicht vor, dafür aber die Zahl der aktiven Stellen. Entsprechend ist auch der Sättigungswert unabhängig vom Eigenvolumen der Molekeln und nur abhängig von der Zahl der aktiven Stellen des Adsorbens. Wenn die 1 im Nenner mit wachsendem n gegen den zweiten Summanden verschwindet, so erhalten wir den Sättigungswert

$$a = \frac{z}{N},$$

d. h. bei Besetzung aller aktiven Stellen mit Molekeln ist die Zahl der adsorbierten Mole gleich der Zahl der aktiven Stellen geteilt durch die Loschmidt'sche Zahl.

Eine Verbindung der Eucken'schen mit der Langmuir'schen Ableitung stellt diejenige von E. Hückel (15) dar. Er nimmt wie Langmuir die Existenz einer bestimmten Zahl z von aktiven Stellen je qcm an. Zu jeder aktiven Stelle gehört ein Volumen v, in welchem je eine Molekel adsorbiert werden kann. Das gesamte Adsorptionsvolumen ist daher $z\,v$ und für die Verteilung der Gasmolekeln zwischen diesem Raum und der freien Gasphase wendet Hückel mit Eucken den Boltzmann'schen e-Satz an. Das gibt die Gleichung:

$$a = \frac{z\,v\,e^{\frac{W}{RT}}\,d}{1 + N\,v\,e^{\frac{W}{RT}}\,d},$$

welche identisch mit der Langmuir'schen Gleichung ist, wenn man in dieser den Ausdruck $\sigma\sqrt{\frac{RT}{2\pi M}}$ durch $v\,e^{\frac{W}{RT}}$ ersetzt. Natürlich erhalten wir auch für den Sättigungswert den gleichen Betrag $\frac{z}{N}$.

Es sei hier noch darauf hingewiesen, daß die Langmuir'sche Adsorptionsgleichung nur einen Sonderfall der allgemeineren Gleichung darstellt, welche die Frage beantwortet: Wieviel Mole (n) eines Gases enthält ein gegebenes Volumen (v) unter dem Druck p, wenn in der Zustandsgleichung eines idealen Gases das Eigenvolumen der Molekeln eines Moles durch die Größe b berücksichtigt wird? Die Zustandsgleichung lautet dann:

$$p\,(v - nb) = nRT,$$

und diese gibt nach n aufgelöst

$$n = \frac{v\frac{p}{RT}}{1 + b\frac{p}{RT}},$$

oder, wenn wir für die freie Gasphase

$$p/RT = d$$

setzen:

$$n = \frac{v\,d}{1 + b\,d}.$$

[Eine ähnliche Betrachtung finden wir bei M. Volmer (16).]

Ein Vergleich der beiden Theorien der Adsorption (1. Verdichtung des Gases an der Oberfläche des Adsorbens mit gasförmigem Zustand des Adsorptes und 2. Bindung der adsorbierten Molekeln durch aktive Stellen oder freie Valenzen an der Oberfläche des Adsorbens mit chemischer Bindung der Molekeln des Adsorptes) ergibt, daß jede von den Theorien je nach den vorhandenen Bedingungen gelten kann. Während früher zwischen den beiden Theorien noch der Gegensatz zwischen der Annahme einer vielfach molekularen Schicht bei der 1. Theorie (wir wollen sie kurz als physikalische Theorie bezeichnen) und einer notwendig monomolekularen Schicht bei der 2. oder chemischen Theorie bestand, fällt dieser Gegensatz fort, indem sich auf theoretischem und experimentellem Wege herausgestellt hat, daß

in jedem Fall in der Regel nur mit einer monomolekularen Schichte zu rechnen ist. Danach besteht der Unterschied zwischen beiden Theorien jetzt darin, ob das Adsorpt als zweidimensionales Gas mit einigermaßen freier Beweglichkeit der Molekeln parallel zur Oberfläche des Adsorbens angesehen wird, oder als aus Molekeln, welche an den aktiven Stellen haften und keine freie Beweglichkeit in der Adsorptionsschicht besitzen. Wir können uns zwei extreme Fälle denken, in welchen die eine oder die andere Theorie gilt: Falls die Abstände der aktiven Stellen voneinander groß sind gegenüber dem Durchmesser der Molekeln des Adsorptes, die Potentialwerte der aktiven Stellen sehr tief liegen, die Molekeln des Gases starke Dipole aufweisen und der Druck oder die Dichte des Gases in der Gasphase so klein ist, daß nur ein kleiner Teil der aktiven Stellen besetzt wird, so kann die chemische Theorie uneingeschränkt gelten. Je „ebener" jedoch das „Potentialgebirge" der Oberfläche des Adsorbens ist, je kleiner die permanenten oder induzierten Dipole der Molekeln des Adsorptes sind und je dichter die Oberfläche des Adsorbens mit adsorbierten Molekeln besetzt wird, um so weniger werden diese an bestimmte aktive Stellen gebunden sein und um so mehr wird ein Übergang in den Zustand eines zweidimensionalen Gases stattfinden. Bei der Adsorption von Gasen bei höchsten Drucken oder bei der Adsorption und Kondensation von Dämpfen auf der Oberfläche des Adsorbens müssen schließlich die adsorbierten Molekeln den ganzen Adsorptionsraum unabhängig von der Zahl der aktiven Stellen erfüllen. Falls die Durchmesser der Molekeln (genauer der Projektionen der Molekeln auf die Oberfläche des Adsorbens) größer sind als die Abstände der aktiven Stellen, ist der Sättigungswert kleiner und, falls die Durchmesser kleiner sind, — größer, als der Zahl der aktiven Stellen entsprechen würde. In jedem Fall ist der Sättigungswert (wenigstens bei unserer Definition der absoluten Adsorption) gleich dem Adsorptionsvolumen, geteilt durch die Raumbeanspruchung der Molekeln. Für höchste Drucke muß daher immer die Eucken'sche Gleichung gelten. Bei kleinen adsorbierten Mengen verschwindet dagegen der Einfluß des Eigenvolumens der Molekeln und beide Gleichungen sind gleichberechtigt.

3. Die Gleichung der idealen absoluten Adsorption als Funktion des Druckes.

Unter Benutzung der Gedanken von Eucken und von Hückel gelangen wir (17) auf folgendem Wege am schnellsten zu einer Isothermengleichung der idealen absoluten Adsorption, zuerst als Funktion des Druckes. Wir machen folgende, zum Teil vereinfachende Annahmen:

1. Die Höhe der Adsorptionsschicht und damit das Adsorptionsvolumen seien endlich und unabhängig von Druck oder Dichte der Gasphase und der Temperatur.

2. Die Oberfläche des Adsorbens sei bezüglich der adsorbierenden Kräfte homogen. Stattdessen kann auch angenommen werden, daß es nur eine Art von untereinander gleichen aktiven Zentren gibt.

3. Der Raumbedarf der Molekeln wird nach van der Waals für die freie Gasphase durch die Konstante b und für die adsorbierte Phase durch die Konstante B berücksichtigt.

4. Eine Berücksichtigung der Anziehungskräfte der Gasmolekeln untereinander bleibt einer späteren Untersuchung vorbehalten.

5. Für den ganzen Adsorptionsraum nehmen wir ein konstantes Adsorptionspotential an, bzw. wir denken uns den Adsorptionsraum mit einem mit der Höhe veränderlichem Potential durch einen Raum mit mittlerem Potential ersetzt, das diskontinuierlich zum Potential 0 übergeht.

Das Volumen des Adsorptionsraumes sei V. Das gleiche Volumen der freien Gasphase enthält bei Gültigkeit der idealen Gasgesetze

$$n = V\frac{p}{RT}$$

Mole Gas. Nach dem Boltzmann'schen e-Satze nehmen wir wie Eucken an, daß zwischen der Dichte des Gases in dem Adsorptionsraum und in der freien Gasphase bei konstanter Temperatur ein konstantes Verteilungsverhältnis q besteht. Die Menge des Gases im Adsorptionsraum ist daher

$$A_a = qV\frac{p}{RT} \text{ Mol.}$$

Um das Eigenvolumen der adsorbierten Molekeln zu berücksichtigen, müssen wir vom vollen Volumen V die Raumbeanspruchung von A_a Molen des adsorbierten Gases, also A_aB abziehen, wobei B die minimale Raumbeanspruchung eines Moles in dem Adsorptionsraum ist. Wir erhalten

$$A_a = \frac{q(V - A_aB)\,p}{RT}$$

oder

$$A_a = \frac{\frac{qV}{RT}p}{1 + \frac{qB}{RT}p}. \qquad [1]$$

Das ist die Gleichung der idealen Adsorption von

der Form der Langmuir'schen Gleichung [I, 1]*)

$$y = \frac{a\,x}{1 + b\,x},$$

in welcher jetzt x den Druck und y die absolut adsorbierte Gasmenge bedeutet und

$$a = \frac{qV}{RT} \quad \text{und} \quad b = \frac{qB}{RT}$$

ist. Da in der Eucken'schen Gleichung (S. 37) $2r = V$ und $e^{\frac{W}{RT}} = q$ ist, so ist Gleichung [1] mit dieser identisch.

Für sehr kleine Werte von p erhalten wir

$$A_a = qV\frac{p}{RT},$$

oder, da wir in diesem Fall für die freie Gasphase die Gültigkeit der idealen Gasgesetze annehmen können

$$A_a = q\,V\,d,$$

wenn d die Dichte des Gases in der Gasphase bedeutet.

Diese Gleichung hat oft zu der Annahme verführt, daß für kleine Drucke oder Dichten der Gasphase die Isotherme linear wird, oder daß Proportionalität zwischen adsorbierter Menge und Druck oder Dichte herrscht. Im Teil I (S. 252 und folgende) wurde schon mathematisch-analytisch nachgewiesen, daß dieser Schluß falsch ist und daß aus der Gleichung der idealen absoluten Adsorption ein derartiges „Grenzgesetz" nicht folgt (18, 19). Es wurde gezeigt, daß der Krümmungsradius für $x = 0$ nicht unendlich wird, sondern dort sogar ein Minimum haben kann. Durch Einsetzen der physikalischen Konstanten in die Gleichung [I, 9a] erhalten wir für den Krümmungsradius im Nullpunkt

$$R_0 = \frac{(1 + qV)}{2\,q\,(q-1)\,VB},$$

eine Größe, die nur für $q = 1$, d. h. wenn keine Adsorption stattfindet und die ganze Isotherme zu einer Geraden wird, unendlich ist. Zum selben Ergebnis führt auch eine physikalische Überlegung. Man ist leicht versucht anzunehmen, daß, wenn z. B. eine Molekel auf einem Quadratmeter adsorbiert ist, deren Raumbeanspruchung keinen Einfluß auf die Adsorption der übrigen Oberfläche haben könne und daher die Adsorption proportional dem Druck steigen müsse. Man übersieht dabei aber, daß bei so kleinen Belegungen der Oberfläche, also kleinem A oder ΔA auch das zugehörige p oder Δp klein von der gleichen Größenordnung ist, eine sehr kleine Abweichung von der Geraden, also auch sich auf eine entsprechend kleine Änderung des Druckes bezieht, und sich daher a priori nichts über die Krümmung aussagen läßt.

Für große Werte von p verschwindet dagegen die 1 im Nenner und wir erhalten den konstanten Sättigungswert

$$A_a^s = V/B,$$

d. h. das Adsorptionsvolumen geteilt durch den Raumbedarf eines Moles bei höchstem Druck.

4. Die Gleichung der idealen absoluten Adsorption als Funktion der Dichte.

Wie wir später sehen werden (S. 43) ist es zweckmäßiger, die Adsorption als Funktion der Dichte und nicht des Druckes anzugeben. Für Drucke, bei denen wir die Gültigkeit der idealen Gasgesetze annehmen dürfen, ist die Dichte

$$d = \frac{p}{RT} \text{ Mol/ccm.}$$

Wir erhalten daher:

$$A_a = \frac{qVd}{1 + qBd}. \qquad [2]$$

Es geht aber nicht an, wie es zuweilen geschieht, diese Gleichung für hohe Drucke oder bei Berechnungen anzuwenden, welche sich auf hohe Drucke beziehen, also z. B. um den Sättigungswert zu berechnen. Das sieht man deutlich daraus, daß die Gleichung [1] für hohe Drucke tatsächlich den Sättigungswert V/B gibt, weil p beliebig groß gemacht und die 1 im Nenner daher immer zum Verschwinden gebracht werden kann. Die Gleichung [2] gibt aber für hohe Drucke nicht den Grenzwert V/B, weil d auch bei höchsten Drucken nicht beliebig groß wird, sondern einen von den Einheiten abhängigen, meistens sehr kleinen Maximalwert hat. Da der Grenzwert von d, den wir mit D bezeichnen, gleich $\frac{1}{B}$ und $BD = 1$ ist, so gibt [2] als Sättigungswert

$$A_a^s = \frac{q\,V}{(1 + q)\,B}$$

und im allgemeinen nicht den richtigen Wert V/B. Dieser ergibt sich nur, wenn q sehr groß gegen 1 ist.

Daß Gleichung [2] für hohe Drucke versagt und d für unendlich großen Druck (unter „unendlich großem" Druck will ich in dieser Abhandlung immer einen Druck verstehen, bei welchem die Molekeln zu dichtester Packung zusammengedrückt sind, diese selbst aber ihr normales Eigenvolumen beibehalten) nicht unendlich wird, liegt daran, daß die Molekeln auch in der Gasphase einen Raum einnehmen. Um zu

*) Die I verweist auf Gleichungen und Figuren der vorhergehenden Abhandlung Kolloid-Z. **98**, 249 (1942).

einer richtigen Gleichung zu gelangen, müssen wir mithin auch das Eigenvolumen der Molekeln in der Gasphase berücksichtigen. Das geschieht, indem wir für 1 Mol des Gases die Zustandsgleichung

$$p\,(v - b) = RT$$

benutzen, in welcher b die van der Waalssche Volumkonstante für die Gasphase bedeutet. Indem wir in dieser Gleichung für v den Wert $1/d$ einsetzen, erhalten wir:

$$p = \frac{RTd}{1 - bd}.$$

Dieser Wert für p in Gleichung [1] eingesetzt gibt

$$A_a = \frac{qVd}{1 + (qB - b)d}. \qquad [3]$$

Nach van der Waals ist b gleich dem vierfachen Eigenvolumen der Molekeln und nach Volmer (16) B im zweidimensionalen Gas gleich dem zweifachen Volumen. Mit steigendem Druck müssen aber beide „Konstanten" dem gleichen Wert, welcher der dichtesten Kugelpackung der Molekeln entspricht, zustreben. Wir begehen daher keinen schwerwiegenden Fehler, wenn wir vorläufig $B = b$ setzen, besonders da wir die Gleichung hauptsächlich für hohe Drucke verwenden wollen. Wir erhalten dann die Gleichung

$$A_a = \frac{qVd}{1 + (q-1)Bd}. \qquad [4]$$

Diese Gleichung stellt eine Hyperbel dar und entspricht sowohl der Forderung bei kleinen Werten von p oder d

$$A_a = q\,V d,$$

als auch bei „unendlich" großem Druck, trotz endlicher Werte von d, den richtigen Sättigungswert

$$A_a^s = V/B$$

zu geben, da bei sehr großem Druck

$$d = D = 1/B$$

ist. Sie ist in Fig. 1 durch den ausgezogenen Hyperbelabschnitt $0S$ dargestellt.

Zur Konstruktion der Isothermen wollen wir noch die Gleichungen der Asymptoten x_a' und y_a' und der Hyperbelachse Z_a bilden.

Aus den Gleichungen [I, 8a und 8b] ergeben sich die Gleichungen der Asymptoten:

$$Y_a = \frac{qV}{(q-1)B} \quad [5a] \quad \text{und} \quad X_a = -\frac{1}{(q-1)B}. \quad [5b]$$

Die Gleichung der Achse Z_a lautet nach Gleichung [I, 6]:

$$y_a^z = \frac{qV-1}{(q-1)B} - d, \qquad [5]$$

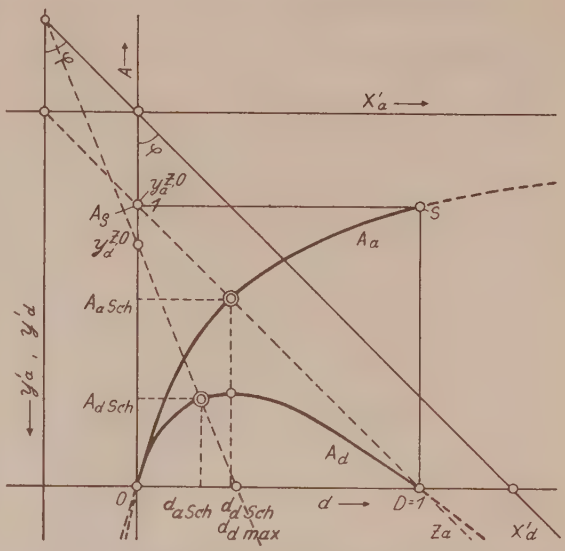


Fig. 1. Die absolute und die differentielle Adsorption als Funktion der Dichte.

$$A_a = \frac{qVd}{1+(q-1)Bd}; \quad A_d = \frac{qVd}{1+(q-1)Bd} - Vd.$$

aus der sich für den Schnittpunkt der Achse mit der Ordinate

$$y_a^{z,0} = \frac{qV-1}{(q-1)B} \qquad [5a]$$

ergibt.

Man sieht hieraus, daß alle Achsen mit dem Neigungswinkel -45^0 verlaufen und bei variablem q (z. B. veränderlicher Temperatur) alle Isothermen eine gemeinsame Achse haben, wenn wie z. B. in Fig. 1 $V = 1$ ist. Dann ist $y_a^{z,0} = 1/B$. Bei allen anderen Werten von V hat jede Isotherme eine eigene Achse.

Gleichung [I, 5a und 5b] geben für die Abszisse und die Ordinate des Scheitelpunktes der Isotherme:

$$d_{a,Sch} = \frac{\sqrt{qV}-1}{(q-1)B} \text{ und } A_{a,Sch} = \frac{qV(\sqrt{qV}-1)}{(q-1)B\sqrt{qV}}.$$

Gleichung [I, 4] gibt die Asymptotengleichung der Isotherme der absoluten Adsorption:

$$x_a' y_a' = -\frac{qV}{(q-1)^2 B^2}.$$

In Fig. 1 ist

$$V = 1,\ B = 1 \text{ und } q = 4$$

gesetzt. Es ergeben sich dann für die Isotherme der absoluten Adsorption folgende Gleichungen und Werte:

Die maximale Dichte:

$$D = 1/B = 1.$$

Der Sättigungswert:

$$A_a^S = v/B = 1.$$

Die Asymptoten:

$$Y_a = \frac{qV}{(q-1)B} = +{}^4/_3 \text{ und } X_a = -\frac{1}{(q-1)B} = -{}^1/_3.$$

Die Koordinaten des Scheitelpunktes:

$$d_{Sch} = \frac{\sqrt{qV}-1}{(q-1)B} = {}^1/_3, \quad A_{Sch} = \frac{qV(\sqrt{qV}-1)}{(q-1)B\sqrt{qV}} = {}^2/_3.$$

Die Gleichung der Achse:

$$y_a^z = \frac{qV-1}{(q-1)B} - d = 1-d.$$

Der Schnittpunkt der Achse mit der Ordinate:

$$y_a^{z,0} = \frac{qV-1}{(q-1)B} = 1.$$

Die Asymptotengleichung der Isotherme lautet:

$$x_a' y_a' = -\frac{qV}{(q-1)^2 B^2} = -{}^4/_9.$$

5. Die Gleichung der idealen differentiellen Adsorption als Funktion der Dichte.

Aus der Gleichung der idealen absoluten Adsorption erhalten wir diejenige der differentiellen Adsorption durch Abzug von Vd. Sie lautet daher

$$A_d = \frac{qVd}{1+(q-1)Bd} - Vd \qquad [6]$$

und stellt eine schiefwinkelige Hyperbel dar, entsprechend der Gleichung [I, 12]. Sie ist in Fig. 1 durch die Kurve A_d dargestellt.

Bei sehr hohen Drucken wird $d = D = 1/B$ und wir erhalten

$$A_d = V/B - V/B = 0.$$

Die Gleichung genügt mithin dieser Grenzbedingung. Für kleine Drucke oder Dichten finden wir

$$A_d = (q-1)Vd.$$

Durch Einsetzen von $a = qV$, $b = (q-1)B$ und $c = V$ in die Gleichungen [I, 13a] und [I, 13b] erhalten wir die Gleichungen der Asymptoten x_d' und y_d' der Isothermen der differentiellen Adsorption:

$$X_d = -\frac{1}{(q-1)B} \text{ und } Y_d = \frac{qV}{(q-1)B} - Vd. \quad [6,a,b]$$

Die senkrechte Asymptote y_d' fällt mithin mit derjenigen der absoluten Adsorption y_a' zusammen, während die Asymptote x_d' mit dem gleichen Ordinatenwert wie die horizontale Asymptote der absoluten Adsorption beginnt und dann mit dem $\operatorname{tg}\alpha = V$ verläuft.

Aus der Gleichung [I, 15b] erhalten wir die Asymptotengleichung der Isotherme:

$$x_d' y_d' = -\frac{qV\sqrt{V^2+1}}{(q-1)^2 B^2}. \qquad [7]$$

Für die Abszisse des Scheitelpunktes gibt Gleichung [I, 17a]

$$d_{d,Sch} = \frac{\sqrt{\frac{qV}{\sqrt{V^2+1}}} - 1}{(q-1)B}, \qquad [8]$$

für die Abszisse des Maximums Gleichung [I, 18a]

$$d_{max} = \frac{\sqrt{q}-1}{(q-1)B}, \qquad [9]$$

für das Maximum selbst Gleichung [I, 18b]

$$A_{max} = \frac{V(\sqrt{q}-1)^2}{B(q-1)} \qquad [10]$$

und schließlich für den 2. Schnittpunkt der Isotherme mit der Abszissen aus Gleichung [5]

$$\underset{A_d=0}{d} = D = \frac{1}{B},$$

eine Beziehung, die schon aus der Definition von D und B (S. 39 u. 41) hervorging.

Schließlich ergeben noch die Gleichungen [I, 19a und 19b] die Gleichung der Hyperbelachse Z_d

$$y_d^z = \frac{qV-\sqrt{V^2+1}}{(q-1)B} - (\sqrt{V^2+1}-V)d, \quad [11]$$

die Gleichung des Schnittpunktes der Achse mit der Ordinate

$$y_d^{z,0} = \frac{qV-\sqrt{V^2+1}}{(q-1)B} \qquad [12a]$$

und des Schnittpunktes mit der Abszisse

$$x_d^{z,0} = \frac{qV-\sqrt{V^2+1}}{(q-1)B(\sqrt{V^2+1}-V)}. \qquad [12b]$$

Aus der Achsengleichung sieht man, daß die Richtung der Achse nur von V abhängt. Bei ein und demselben Adsorbens und Adsorpt, also konstantem V und B, aber variierendem q (veränderlicher Temperatur) wird also die Achse parallel mit sich verschoben. Während bei $V = 1$ alle Hyperbeln der absoluten Adsorption eine gemeinsame Achse haben (vgl. S. 41), ist das bei der Achse der Isothermen der differentiellen Adsorption auch dann nicht der Fall.

Schließlich wollen wir noch die Frage nach dem Unterschied bzw. dem Verhältnis von A_d zu A_a beantworten.

Durch Division der entsprechenden Gleichungen erhalten wir

$$\frac{A_d}{A_a} = \frac{q-1}{q}(1-Bd). \qquad [13]$$

Man sieht, daß auch bei kleinsten Drucken der Unterschied nicht zu verschwinden braucht, da $d = 0$

$$\frac{A_d}{A_a} = \frac{q-1}{q}$$

gibt. Nur bei sehr großem q wird das Verhältnis annähernd gleich 1. Mit steigendem Druck nähert sich indessen d dem maximalen Wert D und wir erhalten $BD = 1$ oder

$$\frac{A_d}{A_a} = 0.$$

Die Isotherme der Fig. 1 mit den Konstanten

$$V = B = 1 \text{ und } q = 4$$

hat folgende charakteristische Gleichungen und Größen:

Die Gleichung der Isotherme:

$$A_d = \frac{4d}{1+3d} - d.$$

Die Gleichungen der Asymptoten:

$$Y_d = {}^4/_3, \quad X_d = -{}^1/_3.$$

Der Tangens bei $d = 0$:

$$\operatorname{tg} \alpha_0 = 3.$$

Die Koordinaten des Scheitelpunktes:

$$d_{Sch} = 0{,}228 \text{ und } A_{Sch} = 0{,}313.$$

Die Koordinaten des Maximums:

$$d_{max} = {}^1/_3 \text{ und } A_{max} = {}^1/_3.$$

Die Isothermenscharen der idealen absoluten und differentiellen Adsorption als Funktion der Dichte bei verschiedenen Werten von q (Temp.).

Fig. 2 zeigt eine bildliche, schematische Darstellung der absoluten und der differentiellen Adsorption als Funktion der Dichte nach den Gleichungen [4] und [5], wobei, wie in Fig. 1, V, B und D gleich 1 angenommen sind, während für q die Werte 1, 2, 3, 4, 5 und ∞ eingesetzt sind. Bei idealer Adsorption müssen V, B und D temperaturunabhängig sein, während $q = e^{\frac{W}{RT}}$ mit steigender Temperatur abnimmt. Fig. 2 gibt mithin die ideale Adsorption eines Gases bei verschiedenen Temperaturen schematisch wieder.

Setzen wir $q = 1$, so heißt das, daß die Gasdichte im Adsorptionsraum und in der freien Gasphase gleich sind, daß also „praktisch" keine Adsorption erfolgt. Für die absolute Adsorption gibt Gleichung [4]

$$A_a = d,$$

d. h. sowohl im Adsorptionsraum, also auch im gleichen Volumen der Gasphase ist die Gasmenge gleich d. Sie ist mithin durch die Gerade OS

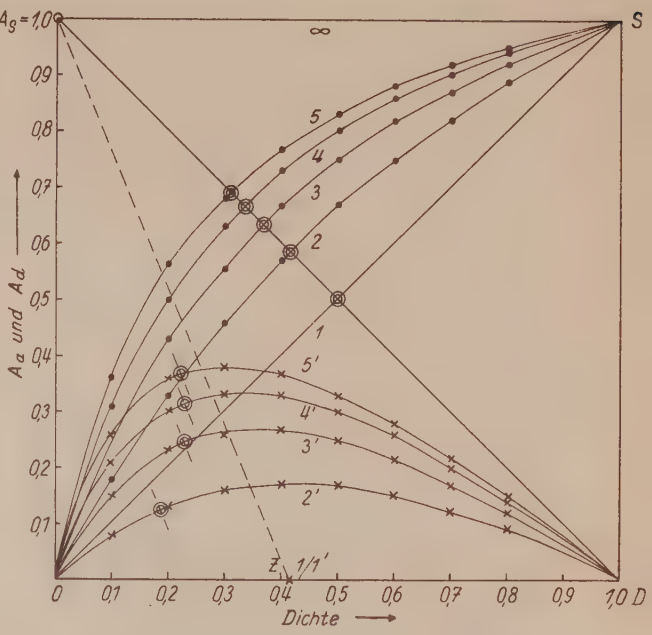


Fig. 2. Diagramm der absoluten und differentiellen Adsorption mit verschiedenen q-Werten als Funktion der Dichte.

$$A_a = \frac{qVd}{1+(q-1)Bd}; \quad A_d = \frac{qVd}{1+(q-1)Bd} - Vd$$

$$V = 1,\ B = 1,\ q = 1, 2, 3, 4, 5 \text{ u. } \infty.$$

dargestellt. Für die differentielle Adsorption erhalten wir dagegen:

$$A_d = d - d = 0,$$

d. h. die differentielle Adsorption ist bei jedem Druck gleich Null und die Isotherme fällt mit der Abszisse OD zusammen.

Allgemein erhalten wir die differentielle Adsorption aus der absoluten, indem wir bei jeder Dichte vom Wert der absoluten Adsorption den Ordinatenwert der Geraden OS abziehen. Der praktische Wert der Darstellung der Adsorption als Funktion der Dichte besteht, wie man sieht, darin, daß die von der absoluten Adsorption abzuziehende Größe Vd unabhängig von der Zustandsgleichung des Gases und von der Temperatur stets durch die gleiche Gerade gegeben ist.

Setzen wir $q = \infty$, so erhalten wir für jede beliebige Dichte

$$A_a = V/B,$$

oder in unserem Beispiel $A_a = 1$, d. h. die Isotherme der absoluten Adsorption steigt senkrecht bis $A = 1$ und verläuft dann horizontal bis S. Die differentielle Adsorption steigt gleichfalls

zuerst senkrecht auf $A = 1$ und fällt dann entsprechend der Geraden A_sD.

Die Geraden $0S$ und $0D$ stellen daher auch Hyperbeln mit unendlich großen Parametern, die gebrochenen Geraden $0A_sS$ und $0A_sD$ dagegen mit unendlich kleinen Parametern dar.

Die Isothermen 2, 3, 4 und 5 stellen die absoluten und die Isothermen 2′, 3′, 4′ und 5′ die differentiellen Adsorptionen dar und wurden mit den Werten $q = 2$, 3, 4 und 5 erhalten.

Über den Verlauf der Isothermen als Funktion der Dichte können noch folgende allgemeine Aussagen gemacht werden:

1. Die Isothermen der idealen absoluten Adsorption bilden bei gleichem V und B, also gleichem Gas und Adsorbens, aber verschiedenem q, also verschiedener Temperatur, eine Schar von rechtwinkligen Hyperbeln, die sich in den Punkten 0 und S schneiden.

2. Die entsprechenden Isothermen der idealen differentiellen Adsorption bilden gleichfalls eine Schar von Hyperbeln, die jedoch schiefwinklig sind und sich in den Punkten 0 und D schneiden.

3. Aus der Achsengleichung (6)

$$y_a^z = \frac{qV-1}{(q-1)\,B} - d$$

folgt, daß die Achsen aller Isothermen der absoluten Adsorption mit der Abszisse einen Winkel von -45^0 bilden und sich mit variierendem q parallel verschieben. In der Fig. 2 fallen alle Achsen zusammen und liegen alle Scheitelpunkte auf einer Geraden, weil $V = 1$ gesetzt wurde.

4. Aus der Achsengleichung (11)

$$y_d^z = \frac{qV - \sqrt{V^2+1}}{(q-1)\,B} - (\sqrt{V^2+1} - V)d$$

folgt, daß der Neigungswinkel der Hyperbelachsen der differentiellen Adsorption von V abhängt, aber von q unabhängig ist. Eine Parallelverschiebung findet hier statt, auch wenn $V = 1$ angenommen wird. In diesem Fall, z. B. in Fig. 2, ist

$$\sqrt{V^2+1} - V = 0{,}414 = \operatorname{tg} 22{,}5^0.$$

Aus Gleichung (12b) erhalten wir bei $V = B = 1$ für den Schnittpunkt der Achse mit der Abszisse

$$x_d^{z,0} = \frac{q-\sqrt{2}}{(q-1)(\sqrt{2}+1)} = \frac{q-1{,}418}{(q-1)2{,}418}$$

und für

$q =$	1	2	3	4	5	∞
$x_d^{z,0} =$	$-\infty$	+0,240	+0,327	+0,356	+0,372	+0,414.

In Fig. 2 ist die Achse A_sZ der Isotherme für $q = \infty$ gestrichelt ausgezogen. Indem wir durch die Punkte $x_d^{z,0}$ Parallelen zu dieser Achse ziehen, finden wir die Achsen und Scheitelpunkte der übrigen Isothermen.

Aus der schematischen Fig. 2 können für die differentielle und mithin direkt gemessene Adsorption folgende Schlüsse gezogen werden:

1. Die differentielle Adsorption erreicht bei endlichem q niemals den Sättigungswert, sondern höchstens ein Maximum, um dann bis auf 0 zu sinken.

2. Extrapolationen aus den gemessenen Adsorptionswerten führen niemals zum Sättigungswert, sondern stets nur zum Maximum der differentiellen Adsorption.

3. Die Maxima der differentiellen Adsorption sinken mit q, d. h. mit steigender Temperatur. Die bisher anscheinend im Widerspruch zur Theorie stehende Beobachtung der Abnahme der Sättigungswerte der Adsorption mit der Temperatur findet die Möglichkeit einer Erklärung, indem es nicht die temperaturunabhängigen Sättigungswerte sind, die man beobachtet oder durch Extrapolation gefunden hat, sondern die stark temperaturabhängigen Maxima der differentiellen Adsorption.

4. Die Richtigkeit der Schlüsse, die man aus den vermeintlichen Sättigungswerten auf den Grad der Bedeckung des Adsorbens bei Sättigung gezogen hat, wird fraglich, wenn man beachtet, daß die gefundenen Sättigungswerte in Wirklichkeit nur die Maxima der differentiellen Adsorption sind.

7. Die Gleichungen der idealen absoluten und der differentiellen Adsorption als Funktion des Druckes.

Trotz der Vorteile, welche die Darstellung der Adsorption als Funktion der Dichte besitzt, wollen wir noch die Gleichungen der absoluten und der differentiellen Adsorption als Funktion des Druckes entwickeln und sie diskutieren, da die Adsorption im Schrifttum meist als Funktion des Druckes angegeben und in Diagrammen dargestellt wird.

Unsere Ableitung führte unmittelbar zur Gleichung [1] der absoluten Adsorption als Funktion des Druckes

$$A_a = \frac{\frac{qV}{RT}p}{1 + \frac{qB}{RT}p}.$$

Zur differentiellen Adsorption gelangten wir, indem wir von der absoluten Adsorption das Produkt Vd abzogen. Während wir vordem p durch d ersetzten, müssen wir jetzt das d durch p

ersetzen. Solange wie die idealen Gasgesetze gelten, könnten wir $d = \frac{p}{RT}$ setzen. Da wir unsere Gleichung aber auch für höchste Drucke anwenden wollen, müssen wir auch hier wenigstens das Eigenvolumen der Molekeln in der Gasphase berücksichtigen, während wir vorläufig die Anziehungskräfte zwischen ihnen vernachlässigen wollen. Wir können daher mit der gleichen Volumkonstante B für die Gasphase und den Adsorptionsraum die Zustandsgleichung

$$p\,(v - B) = RT$$

benutzen, welche, bei Beachtung, daß $v = \frac{1}{d}$ ist,

$$d = \frac{\frac{p}{RT}}{1 + B\,\frac{p}{RT}}$$

gibt. Wir erhalten dann für die differentielle Adsorption als Funktion des Druckes die Gleichung

$$A_d = \frac{q\,\frac{V}{RT}\,p}{1 + q\,\frac{B}{RT}\,p} - \frac{\frac{V}{RT}\,p}{1 + \frac{B}{RT}\,p}. \qquad [14]$$

Wie wir sehen, ist jetzt die differentielle Adsorption durch die Differenz zweier Hyperbeln

$$y_a = \frac{ax}{1 + bx} \quad \text{und} \quad y_g = \frac{a'x}{1 + b'x}$$

gegeben, wobei y_a die Gasmenge im Adsorptionsraum und y_g diejenige im gleichen Volumen der Gasphase angibt (vgl. hierzu I, Fig. 10). Da bei „unendlich" hohem Druck beide Gasmengen einander gleich werden, so muß, wie schon im Teil I, S. 256, behauptet wurde, aber jetzt näher begründet worden ist,

$$a/b = a'/b'$$

sein. So gelangten wir zur Gleichung [I, 20]

$$y_d = \frac{nax}{1 + nbx} - \frac{ax}{1 + bx},$$

welche in der Form mit der Gleichung [14] identisch ist. Die Konstanten dieser Gleichung erhalten jetzt folgende physikalische Bedeutung:

$$n = q, \quad a = \frac{V}{RT} \quad \text{und} \quad b = \frac{B}{RT}.$$

Beide Hyperbeln haben nach Gleichung [I, 2a und 2b] die gemeinsame waagerechte Asymptote $Y = V/B$, während y_a die senkrechte Asymptote $X_a = -\frac{RT}{qB}$ und y_g die senkrechte Asymptote $X_g = -\frac{RT}{B}$ hat.

In Fig. I, 10 ist $n = q = 2$, $a = V/RT = 2$ und $b = B/RT = 1{,}5$ gesetzt. Wie schon im Teil I ausgeführt wurde, ist die Isotherme der differentiellen Adsorption als Funktion des Druckes keine Hyperbel, sondern eine Kurve 3. Grades. Sie erreicht ein Maximum, fällt dann ab und nähert sich schließlich asymptotisch der Abszisse.

8. Die Isothermenscharen der idealen absoluten und differentiellen Adsorption als Funktion des Druckes.

In Fig. 3 sind dieselben Isothermen, wie in Fig. 2, jedoch als Funktion des Druckes dargestellt.

Um die der Fig. 2 entsprechenden Isothermen als Funktion des Druckes zu erhalten, wurde in folgender Weise verfahren. Während wir bei den Isothermen als Funktion der Dichte nur q verschiedene Werte geben konnten, ist das jetzt nicht möglich. Denn die Veränderung von q ist durch die Veränderung von T bedingt. Wir müssen also jetzt q/T verändern. Den Werten von $q = 2$, 3, 4 und 5 müssen wir daher bestimmte Temperaturen zuordnen. Diese erhielten wir in folgender Weise: Wir nehmen willkürlich an, daß $q = 4$ bei der Temperatur $T = 273$ ist. Aus der Gleichung $q = e^{\frac{W}{RT}}$ finden wir dann $W = 750$ cal. Unter der Annahme, daß W konstant ist, bekommen wir jetzt für die verschiedenen q-Werte der Fig. 3 folgende Temperaturen:

$q =$	1	2	3	4	5
$T =$	∞	545	344	273	235.

Ferner können wir mit Hilfe der Zustandsgleichung, S. 45,

$$p = \frac{82\,T}{1/d - 1}$$

die zu jedem d gehörigen Drucke berechnen. Wir finden z. B. für $d = 0{,}1$ und $T = 235$, $p = 2140$ at und für $d = 0{,}7$, $p = 44900$ at. Da unsere Konstanten ganz willkürlich gewählt sind, so haben diese Zahlen natürlich keine praktische Bedeutung. Grundsätzlich wird aber das Schema, welches wir in Fig. 3 gewonnen haben, auch realen Verhältnissen entsprechen. Die gestrichelten Kurven sind Isopyknen mit $d = 0{,}10$, 0,25, 0,50 und 0,70.

Über den Verlauf der Isothermen als Funktion des Druckes können folgende allgemeine Aussagen gemacht werden:

1. Aus Gleichung [1] folgt, daß die Isothermen der idealen absoluten Adsorption bei gleichem V und B (gleichem Adsorbens und Adsorpt), aber veränderlichem q (veränderliche Temperatur) auch als Funktion des Druckes eine Schar rechtwinkliger Hyperbeln bilden.

2. Abweichend von den Isothermen als Funktion der Dichte haben die Isothermen der absoluten Adsorption als Funktion des Druckes eine gemeinsame horizontale Asymptote,

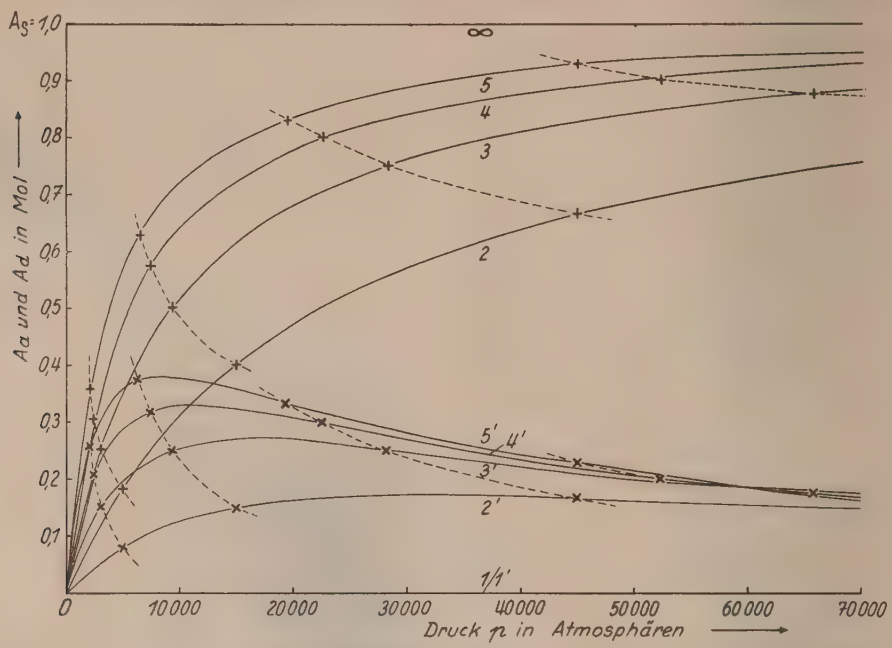


Fig. 3. Diagramm der absoluten und differentiellen Adsorption mit verschiedenen q-Werten als Funktion des Druckes.

$$A_a = \frac{\frac{q}{T}\frac{V}{R}p}{1+\frac{q}{T}\frac{V}{R}p}; \quad A_d = \frac{\frac{q}{T}\frac{V}{R}p}{1+\frac{q}{T}\frac{V}{R}p} - \frac{\frac{1}{T}\frac{V}{R}p}{1+\frac{1}{T}\frac{V}{R}p}.$$

$V = 1$, $B = 1$, $R = 82$.
$q = 1, 2, 3, 4, 5$ und ∞.

welche durch $Y = V/B$ gegeben ist. Aus den Gleichungen [I, 2b] und [1] folgt dagegen, daß die vertikale Asymptote entsprechend der Gleichung

$$X = -\frac{RT}{qB}$$

sich mit q verschiebt.

3. Die Isothermen der idealen differentiellen Adsorption werden als Funktion des Druckes durch Kurven 3. Grades dargestellt, die nach Erreichung eines Maximums fast horizontal verlaufen und dadurch noch leichter einen konstanten Sättigungswert vortäuschen können, als bei der Darstellung als Funktion der Dichte. Die Isothermen der differentiellen Adsorption als Funktion des Druckes nähern sich mit steigendem Druck asymptotisch der Abszisse, wobei, wie die berechneten Zahlenwerte ergeben, die Isothermen mit größerem q diejenigen mit kleinerem q schneiden, so daß der Temperaturkoeffizient bei höherem, aber konstantem Druck positiv wird.

4. Man erkennt auch hier, daß die Darstellung der Adsorption als Funktion der Dichte ein weit einfacheres und übersichtlicheres Bild gibt, als in der Darstellung als Funktion des Druckes.

5. Alle Schlüsse, die S. 44 aus der Darstellung der Adsorption als Funktion der Dichte gezogen wurden, ergeben sich ebenso aus der Darstellung als Funktion des Druckes.

9. Die Funktion: Adsorbiertes Gas geteilt durch die Dichte oder den Druck des Gases.

Wie schon im Teil I, S. 252, dargelegt wurde, hat diese Funktion Bedeutung zur Prüfung der Gültigkeit des Henry'schen Gesetzes für die Adsorption. Soweit dieses Gesetz gilt, muß die Funktion gleich einer Konstanten sein. Genauer gesehen handelt es sich jedoch um die vier folgenden Funktionen:

1. Die absolute Adsorption geteilt durch die Dichte.

2. Die differentielle Adsorption geteilt durch die Dichte.

3. Die absolute Adsorption geteilt durch den Druck.

4. Die differentielle Adsorption geteilt durch den Druck.

a) Die absolute und die differentielle Adsorption geteilt durch die Dichte. Die absolute Adsorption geteilt durch die Dichte

$$u_a^d = \frac{A_a}{d} = \frac{qV}{1+(q-1)Bd} \qquad [15]$$

hat die schon in Teil I, S. 252, diskutierte Form

$$u = \frac{y}{x} = \frac{a}{1+bx} \qquad [I, 10]$$

und stellt demnach eine Hyperbel mit den Asymptoten

$$X_u = -\frac{1}{(q-1)B} \text{ und } Y_u = 0$$

dar. Setzen wir $d = 1/B$, d. h. die Dichte gleich ihrem Maximalwert $1/B$, so ist

$$u_a^d = V$$

unabhängig von q, d. h. alle Isothermen schneiden sich im Punkt

$$d = 1/B,\ u_a^d = V.$$

Fig. 4 stellt eine Schar von u-Isothermen dar, mit $V = 1$, $B = 1$ und $q = 1, 2, 3$ und 4. $q = 1$ gibt eine zu einer Geraden gestreckte Hyperbel u_1 mit der vertikalen Asymptote $X_u = -\infty$.

Zu den Werten

$$q = \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4$$

gehören die Asymptoten

$$X_u = -\infty \quad -1 \quad -1/2 \quad -1/3$$

und die Ordinatenschnittpunkte

$$u_0 = \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4.$$

Die Achsen z der Hyperbeln erhalten wir, indem wir durch die Schnittpunkte der vertikalen Asymptoten mit der d-Koordinate Gerade im Winkel von 45° ziehen.

In Teil I (Fig. 1, 5) hatte die Kurvenschar ein wesentlich anderes Aussehen, weil wir in der Gleichung [I, 10] bei konstantem b nur a veränderten. Das war in Gleichung [I, 10] formal möglich. Gleichung [15] zeigt uns aber, daß eine solche Variation bei A_a als Funktion von d physikalisch unmöglich ist, wenn wir V und B konstant lassen, also etwa bei gleichem Adsorbens und Adsorpt.

Dadurch muß

$$a = b\frac{qV}{(q-1)B} \quad \text{und} \quad b = a\frac{B}{V}\frac{(q-1)}{q}$$

sein, und wir erhalten die physikalisch allein mögliche Kurvenschar Fig. 4.

Aus Fig. 4 sehen wir auch, daß bei idealer Adsorption das Henry'sche Gesetz, das einen horizontalen Verlauf der Isotherme fordert, auch bei $d = 0$ nur gelten kann, wenn $q = 1$ ist, d. h. keine Adsorption stattfindet. Falls angenommen oder gar aus der Langmuir'schen Gleichung

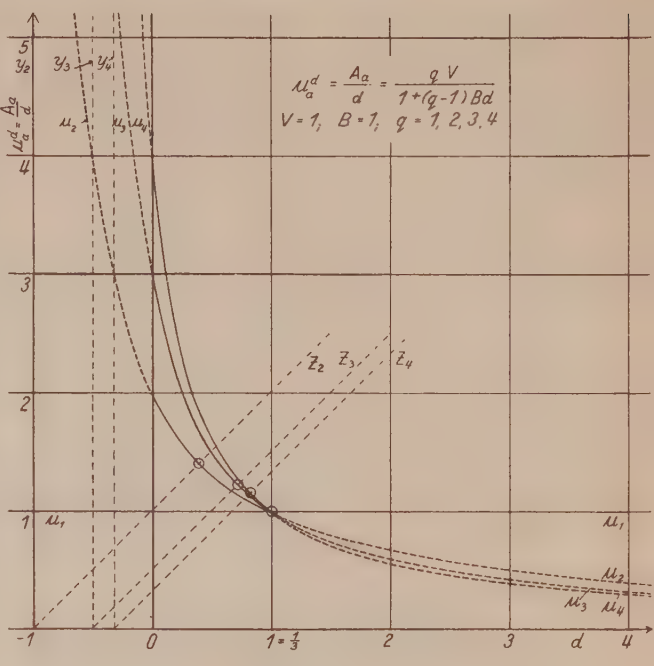


Fig. 4

gefolgert wird, daß die Adsorption bei kleiner Gasdichte linear verlaufen soll, müßte die Ableitung von u nach d bei $d = 0$ gleich 0 werden. Wir erhalten aber

$$\frac{du}{dd} = -\frac{q(q-1)VB}{(1+(q-1)Bd)^2}$$

und

$$\lim_{d=0}\frac{du}{dd} = -q(q-1)BV.$$

D. h. bei idealer Adsorption wird die 1. Ableitung von u nach d bei $d = 0$ niemals gleich 0 und daher auch die Isotherme niemals linear.

Die Gleichung der differentiellen Adsorption geteilt durch die Dichte lautet:

$$u_d^d = \frac{A_d}{d} = \frac{qV}{1+(q-1)Bd} - V. \qquad [16]$$

Wir sehen hieraus, daß die u-Isothermenschar der absoluten Adsorption auch diejenige der differentiellen Adsorption darstellt, wenn wir nur die Abszisse um den Betrag V hinaufrücken, so daß der Schnittpunkt der Isothermen auf $u = 0$ statt $u = V$ liegt. Das was über die Ungültigkeit des Henry'schen Gesetzes bezüglich der absoluten Adsorption gesagt wurde, gilt mithin ebenso für die differentielle Adsorption.

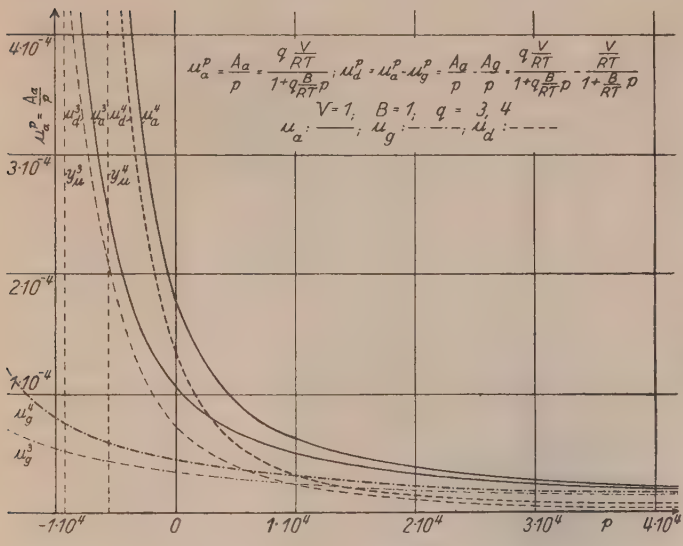


Fig. 5

b) Die absolute und die differentielle Adsorption geteilt durch den Druck. Die Gleichung der absoluten Adsorption geteilt durch den Druck lautet:

$$u_a^p = \frac{A_a}{p} = \frac{\frac{qV}{RT}}{1+\frac{qB}{RT}p}. \qquad [17]$$

Sie hat gleichfalls die Form der Gleichung [I, 10]

$$y = \frac{a}{1+bx}$$

und stellt mithin eine Hyperbel dar mit den Konstanten

$$a = \frac{qV}{RT} \quad \text{und} \quad b = \frac{qB}{RT},$$

woraus zwischen den Konstanten a und b die von q (der Temperatur) unabhängige Beziehung

$$b = \frac{B}{V}a$$

folgt. Die Asymptoten der Hyperbeln sind

$$X_u^p = -\frac{RT}{qB} \quad \text{und} \quad Y_u^p = 0. \qquad [17a, 17b]$$

In Fig. 5 sind die u-Isothermen u_a^3 und u_a^4 mit $q = 3$ und $q = 4$ und den zugehörigen Temperaturen (vgl. S. 45) $T = 344$ und $T = 273$ durch ausgezogene Kurven dargestellt, wobei wieder $V = B = 1$ gesetzt wurde. Ihre senkrechte Asymptoten sind y_u^3 und y_u^4.

Aus Gleichung [14] erhalten wir die Gleichung für die differentielle Adsorption geteilt durch den Druck:

$$u_d^p = \frac{A_d}{p} = \frac{q\frac{V}{RT}}{1+q\frac{B}{RT}p} - \frac{\frac{V}{RT}}{1+\frac{B}{RT}p} = u_a^p - u_g^p. \qquad [18]$$

Sie stellt die Differenz dar zwischen der absoluten Adsorption u_a^p und der bei gleicher Temperatur und gleichem Druck im Volumen V befindlichen Gasmenge in der Gasphase u_g^p, beide geteilt durch den Druck. Die Funktion u_d^p wird mithin wie die differentielle Adsorption als Funktion des Druckes selbst die Differenz von zwei Hyperbeln und ist eine Hyperbel 3. Grades. In Fig. 5 sind auch die Isothermen u_d^p und u_g^p dargestellt. Wir sehen auch an diesen Funktionen, um wieviel komplizierter die Beziehungen sind, wenn wir nicht die Dichte, sondern den Druck als unabhängige Variable wählen. Ferner sieht man auch in dieser Darstellung, daß bei idealer Adsorption die Kurven keineswegs horizontal in die Ordinate münden, also auch von einem linearen Verlauf der Adsorption bei kleinen Drucken keine Rede ist.

10. Die Dichte oder der Druck geteilt durch die Adsorption.

Der Quotient von Dichte oder Druck durch Adsorption führt wie dessen im vorigen Abschnitt behandelter reziproker Wert wieder zu 4 Funktionen:

1. Dichte durch absolute Adsorption:

$$v_a^d = \frac{d}{A_a},$$

2. Dichte durch differentielle Adsorption

$$v_d^d = \frac{d}{A_d},$$

3. Druck durch absolute Adsorption:

$$v_a^p = \frac{p}{A_a} \quad \text{und}$$

4. Druck durch differentielle Adsorption

$$v_d^p = \frac{p}{A_d}.$$

Von diesen 4 Funktionen haben, wie schon im Teil I, S. 253, dargelegt wurde, 1 und 3 eine besondere Bedeutung, weil sie zu der linearen Funktion

$$v_a = \frac{x}{y} = \frac{1}{a} + \frac{b}{a}x \qquad [I, 11]$$

führen (20), während 3 und 4 Gleichungen 2. Grades ergeben.

a) Die Dichte geteilt durch die absolute und die differentielle Adsorption. Aus der Gleichung [I, 4]

$$A_a = \frac{qVd}{1+(q-1)Bd}.$$

erhalten wir die Gleichung der durch die absolute Adsorption geteilten Dichte

$$v_a^d = \frac{d}{A_a} = \frac{1}{qV} + \frac{(q-1)B}{qV} d. \qquad [19]$$

Das ist die Gleichung einer Geraden, deren Schnittpunkte mit der Ordinate und der Abszisse

$$v_0 = \frac{1}{qV} \text{ und } d_0 = -\frac{1}{(q-1)B}$$

sind, und deren Neigungswinkel mit der Abszisse durch

$$\frac{v_0}{d_0} = \operatorname{tg} \varphi_0 = \frac{(q-1)B}{qV}$$

gegeben ist.

Setzen wir d gleich seinem Maximalwert $1/B$, so erhalten wir

$$v_a^d = \frac{1}{V},$$

d. h., daß alle v-Isothermen bei variablem q bzw. T im gleichen Punkt enden.

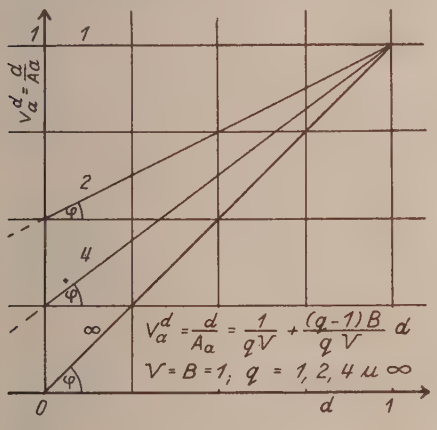


Fig. 6

Fig. 6 zeigt die Isothermenschar für $q = 1$, 2, 4 und ∞, während V und B gleich 1 gesetzt sind. Fig. 1, 6 im Teil I, S. 253, führte zu einem anderen Bild, weil wir a bei konstantem b variierten. Gleichung [17] zeigt aber, daß das physikalisch bei konstantem V und B unmöglich ist.

Die Gleichung [19] wird oft benutzt, um auf graphischem Wege die Konstanten der Adsorptionsisotherme zu bestimmen. Wir finden

$$a = 1/v_0 = qV$$

und

$$b = a \operatorname{tg} \varphi = (q-1)B.$$

Berücksichtigen wir noch, daß die v-Isothermen sich in einem Punkt mit der Ordinate $v = 1/V$ schneiden, so könnten wir theoretisch durch die experimentelle Bestimmung von Abschnitten von 2 v-Isothermen, alle für die Adsorption maßgebenden Größen q, V und B berechnen oder graphisch bestimmen. Das scheitert jedoch daran, daß die Gleichung [19] für die absolute Adsorption gilt, während wir praktisch nur die differentielle Adsorption bestimmen können.

Die Funktion Dichte geteilt durch die differenzielle Adsorption hat an sich nicht die Bedeutung der Funktion Dichte geteilt durch die absolute Adsorption, weil sie nicht linear ist und daher nicht die gleiche Möglichkeit gewährt, die Gültigkeit der Langmuir'schen Gleichung zu prüfen und die Konstanten der Gleichung zu bestimmen. Trotzdem ist ihre Untersuchung notwendig, weil die gemessenen Isothermen nicht zu der durch die absolute, sondern zu der durch die differentielle Adsorption geteilten Dichte führen. Wir müssen daher wissen, wie diese Funktion aussieht und in welcher Weise sie sich von der linearen Funktion unterscheidet. Wir finden:

$$v_d^d = \frac{d}{A_d} = \frac{1+(q-1)Bd}{V(q-1)(1-Bd)} \qquad [20]$$

Das ist die Gleichung einer rechtwinkeligen Hyperbel mit der senkrechten Asymptote

$$X_v = \frac{1}{B}$$

und der horizontalen Asymptote

$$Y_v = -\frac{1}{V}.$$

In Fig. 7 sind die 3 v_d-Isothermen mit $V = B = 1$ und $q = 2{,}4$ und 10 dargestellt. Die Gleichungen der Asymptoten sind jetzt $X_v = 1$ und $Y_v = -1$.

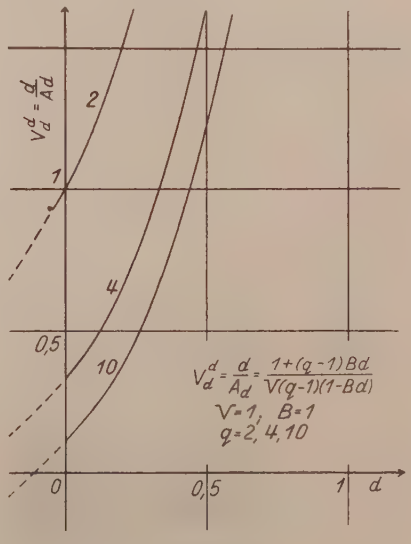


Fig. 7

Ein Vergleich mit Fig. 6 zeigt, daß es im allgemeinen nicht geht, die Gleichung [19] auf die v_d^d-Isothermen anzuwenden. Das geht auch nicht bei kleinsten Dichten oder Drucken, da die Anfangspunkte beider Isothermen gegeben sind durch

$$v_{a,o}^d = \frac{1}{qV} \qquad [20a]$$

$$\text{und } v_{d,o}^d = \frac{1}{(q-1)V} \qquad [20b]$$

und in unserem Beispiel mit $V = B = 1$ und

$$q = 2 \quad 4 \quad 10$$

durch

$$v_{a,o}^d = {}^1/_2 \; {}^1/_4 \; {}^1/_{10}$$

und

$$v_{d,o}^d = 1 \; {}^1/_3 \; {}^1/_9.$$

Ebenso unterscheiden sich die Neigungswinkel im Anfangspunkt $d = 0$. Indem wir v_d^d nach d differenzieren und $d = 0$ setzen, erhalten wir:

$$\operatorname{tg} \varphi_{d,o} = \frac{Bq}{V(q-1)}, \qquad [20c]$$

während wir für den Neigungswinkel der Geraden fanden:

$$\operatorname{tg} \varphi_{a,o} = \frac{B(q-1)}{Vq}.$$

Wie man sieht, werden die Werte der Ordinaten und der Neigungswinkel für die beiden v-Funktionen im Nullpunkt einander gleich, wenn die 1 gegen q verschwindet. Um die lineare Gleichung auf die differentiellen v-Isothermen anzuwenden, müssen mithin die zwei Bedingungen erfüllt sein, daß erstens q genügend groß gegenüber 1 ist und zweitens wir uns bei genügend kleinen Dichten befinden. Wieweit diese Bedingungen erfüllt oder nicht erfüllt sind, soll an der Hand des zur Verfügung stehenden experimentellen Materials in einer folgenden Untersuchung gezeigt werden.

b) Der Druck geteilt durch die absolute und die differentielle Adsorption. Für den Druck geteilt durch die absolute Adsorption erhalten wir die Gerade

$$v_a^p = \frac{p}{A_a} = \frac{RT}{qV} + \frac{B}{V} p \qquad [21]$$

mit den Schnittpunkten

$$v_{a,o}^p = \frac{RT}{qV} \text{ und } p_0 = -\frac{RT}{qB} \qquad [21a,b]$$

mit der Ordinate und der Abszisse, und dem von q unabhängigen

$$\operatorname{tg} \varphi_0 = \frac{B}{V}, \qquad [21c]$$

aus dem ersichtlich ist, daß die v_a^p-Isothermen parallel verlaufen.

Fig. 8 zeigt uns eine Schar von v_a^p-Isothermen, mit $V = B = 1$ und $q = 2, 3, 4$ und 5. Während wir aus dem Schnittpunkt der v_p^a-Isothermen sofort den Wert von V entnehmen könnten, fällt hier diese Möglichkeit fort. Gleichzeitig liegt auch hier die Schwierigkeit vor, daß wir durch Adsorptionsmessungen unmittelbar nicht die Funktion v_a^p, sondern die Funktion v_d^p erhalten, zu deren Besprechung wir jetzt übergehen wollen.

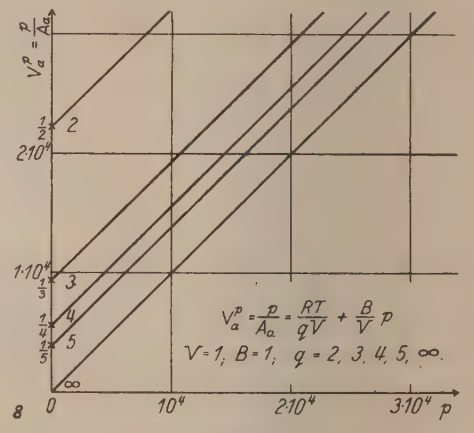


Fig. 8

Durch Division von p durch A_d^p [Gleichung (14)] erhalten wir

$$v_d^p = \frac{p}{A_p} = \frac{RT + B(q-1)p + q\frac{B^2}{RT}p^2}{V(q-1)}, \qquad [22]$$

wie man sieht, die Gleichung einer Parabel. Der Schnittpunkt mit der Ordinate ist

$$v_{d,o}^p = \frac{RT}{(q-1)V} \qquad [22a]$$

$$\left(v_{a,o}^p = \frac{RT}{qV}\right).$$

Der Differentialquotient nach p ist:

$$\frac{dv_d^p}{dp} = \frac{B(q-1) + q\frac{2B^2}{RT}p}{V(q-1)}$$

und der Neigungswinkel im Anfangspunkt daher:

$$\operatorname{tg} \varphi_0 = \frac{B(q+1)}{V(q-1)}. \qquad [22b]$$

Bezüglich der Grenzen der Anwendbarkeit

der linearen Gleichung [21] auf die parabolische Funktion v_d^p gilt ungefähr das gleiche, was schon über die Anwendbarkeit der Gleichung [19] auf die Funktion v_d^d, S. 50, gesagt wurde.

Zusammenfassung.

1. Die Begriffe der absoluten und der differentiellen Adsorption werden definiert. Die Notwendigkeit, mit beiden Größen zu rechnen, wird begründet.

2. Die Methoden der Ableitung der Gleichungen der Isothermen der absoluten Adsorption durch Eucken, Langmuir und Hückel werden verglichen.

3. Es werden die Gleichungen der idealen absoluten Adsorption als Funktion der Dichte

$$A_a = \frac{qVd}{1+(q-1)Bd}, \qquad [4]$$

der idealen differentiellen Adsorption als Funktion der Dichte

$$A_d = \frac{qVd}{1+(q-1)Bd} - Vd, \qquad [5]$$

der idealen absoluten Adsorption als Funktion des Druckes

$$A_a = \frac{\frac{qV}{RT}p}{1+\frac{qB}{RT}p} \qquad [1]$$

und der idealen differentiellen Adsorption als Funktion des Druckes

$$A_d = \frac{q\frac{V}{RT}p}{1+q\frac{B}{RT}p} - \frac{\frac{V}{RT}p}{1+\frac{B}{RT}p} \qquad [14]$$

entwickelt.

4. Die formale Analyse der Gleichungen in Abhandlung I wird auf die neuen Gleichungen angewandt, wodurch die dort erhaltenen Ergebnisse ihren physikalischen Sinn erhalten. Daraus ergibt sich, daß die Isothermengleichungen [4] und [1] rechtwinkelige Hyperbeln darstellen, [5] eine schiefwinkelige Hyperbel und [14] eine Kurve dritten Grades darstellt.

5. Es wurden die Asymptotengleichungen der Hyperbeln 4 und 5, die Gleichungen der Asymptoten und Achsen, sowie die Formeln für die Koordinaten der Scheitelpunkte und der Maxima angegeben.

6. Für die experimentell gefundenen Isothermen gelten nicht die Gleichungen [4] und [1] der absoluten, sondern die Gleichungen [5] und [14] der differentiellen Adsorption.

7. Die Kurvenscharen der idealen differentiellen Adsorption, die bei variablem q (bei gleichem Gas variable Temperatur) erhalten werden, zeigen

a) daß die experimentell gefundenen Isothermen niemals einen konstanten Sättigungswert erreichen können, sondern bis zu einem Maximum steigen und dann bis zum Wert 0 sinken,

b) daß Extrapolationen aus den gemessenen Werten nicht die Sättigungswerte der absoluten, sondern die ungesättigten Maximalwerte der differentiellen Adsorption ergeben, und

c) daß die Maxima der differentiellen Adsorption mit steigender Temperatur sinken und dadurch die schwer zu erklärenden, mit der Temperatur sinkenden Sättigungswerte vortäuschen können.

8. Die Analyse der Isothermen, welche durch Division der absoluten und der differentiellen Adsorption durch die Dichte und durch den Druck und durch Division der Dichte und des Druckes durch die absolute und die differentielle Adsorption bei unverändertem V (Adsorbens) und B (Adsorpt), aber verschiedenen q-Werten (Temperatur) erhalten werden, führt zu folgenden Ergebnissen:

a) Die absolute Adsorption geteilt durch die Dichte ergibt eine Schar von rechtwinkeligen Hyperbeln, die sich alle im Punkt $d = 1/B$ und $A/d = V$ schneiden. Die Hyperbeln zeigen, daß die Isothermen auch bei verschwindendem d nicht linear werden.

b) Die differentielle Adsorption geteilt durch die Dichte, wird durch die nur um den Betrag V nach unten verschobene gleiche Hyperbelschar dargestellt.

c) Die absolute Adsorption geteilt durch den Druck entspricht einer Schar rechtwinkeliger Hyperbeln, mit der Abszisse als gemeinsamer horizontaler Asymptote.

d) Die differentielle Adsorption geteilt durch den Druck wird durch die Differenz zweier rechtwinkliger Hyperbeln gebildet und stellt eine Hyperbel 3. Grades dar.

e) Die Dichte geteilt durch die absolute Adsorption ergibt eine Schar von Geraden, die sich im Punkt $d = 1/B$, $A_a^d = 1/V$ schneiden.

f) Die Dichte geteilt durch die differentielle Adsorption gibt eine Schar rechtwinkeliger Hyperbeln. Weder Anfangswerte noch Anfangsneigungswinkel der Funktionen e) und f) fallen zusammen.

g) Der Druck geteilt durch die absolute Adsorption gibt eine Schar von parallel verlaufenden Geraden.

h) Der Druck geteilt durch die differentielle Adsorption wird durch eine Schar von Parabeln dargestellt.

In der vorliegenden Untersuchung wurde gezeigt, welche Zusammenhänge und Folgerungen sich für die Isothermen der Adsorption aus den Gleichungen der idealen Adsorption ergeben. Weitere Untersuchungen werden zeigen, wieweit diese Ergebnisse mit den experimentell erhaltenen Resultaten übereinstimmen, und wie Abweichungen, die gefunden werden, zu erklären sind.

* * *

Auch bei den Berechnungen und Zeichnungen zu dieser Arbeit haben mir meine Mitarbeiter H. Cöln, H. J. Schröder und E. Klockner geholfen. Ich sage diesen sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung der Arbeit auch hier meinen aufrichtigsten Dank.

Schrifttum.

1. A. von Antropoff, Kolloid-Z. **98**, 249 (1942).
2. A. von Antropoff, loc. cit. S. 249.
3. A. Eucken, Grundriß der physikalischen Chemie, 4. Auflage (1934), 254.
4. A. Eucken, Z. Elektrochem. **28**, 6 (1922).
5. E. Hückel, Adsorption und Kapillarkondensation (1928), 10.
6. H. Dohse und H. Mark, Die Adsorption von Gasen und Dämpfen, S. 28.
7. O. Blüh und N. Stark, Die Adsorption (1929), 1.
8. I. Langmuir, J. Amer. chem. Soc. **40**, 1368 (1918).
9. J. W. Mc Bain, The Sorption of Gases and vapours by solids (1932), S. 460.
10. J. W. Mc Bain, J. Amer. chem. Soc. **52**, 2216 (1930).
11. E. Hückel, loc. cit., S. 163.
12. A. Eucken, Verh. Dtsch. phys. Ges. **16**, 345 (1914).
13. A. Eucken, Grundriß der physikalischen Chemie, 4. Auflage (Leipzig 1934), 259.
14. Vgl. E. Hückel, loc. cit., S. 171.
15. E. Hückel, loc. cit., S. 153 u. f.
16. M. Volmer, Z. physik. Chem. **115**, 256 (1925).
17. A. von Antropoff und Steinberg, Z. Elektrochem. **39**, 616 (1933); A. von Antropoff und L. Schaeben, Z. Elektrochem. **42**, 544 (1936); A. von Antropoff, Atti del X. Congr. intern. di Chim. Vol. II, 89 (1938).
18. E. Hückel, loc. cit. S. 161.
19. I. Langmuir, loc. cit. S. 1375.
20. I. Langmuir, loc. cit. S. 1384.

Aus dem Institut für physikalische Chemie, Greifswald.

Aufgaben und Aufbau einer Theorie der Zweistoffsysteme.

Von Karl Fredenhagen und Ellen Tramitz (Greifswald).

(Eingegangen am 14. Januar 1942)

Die Entwicklung der Naturwissenschaften verläuft nur selten gradlinig, sondern macht Umwege und legt zuweilen Fragen besondere Bedeutung bei, die sich später als mehr oder weniger nebensächlich erweisen. Es hat sich daher auf den verschiedensten Forschungsgebieten als zweckmäßig herausgestellt, daß man nach Erreichung eines gewissen Abschlusses, unabhängig von dem geschichtlichen Entwicklungsgang, die Grundlagen der einzelnen Theorien von neuem darzustellen versucht und hierbei die wesentlichen Punkte von denen trennt, die von nebensächlicher Bedeutung sind, obwohl sie unter Umständen lange Zeit hindurch im Vordergrund des Interesses standen.

Bei der Aufstellung einer Theorie der Zweistoffsysteme werden die Eigenschaften der reinen Ausgangsstoffe als gegeben betrachtet. Die zu lösende Aufgabe besteht in der Zurückführung der Eigenschaften der entstehenden Mischphasen auf die der reinen Ausgangsstoffe. Wir fragen beispielsweise, wie sich die Dampfdrucke p^0_A und p^0_B der reinen Ausgangsstoffe A und B über ihren Mischungen in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis ändern. Außer der Ableitung des Verlaufes der Dampfdruckkurven der beiden Komponenten wollen wir in dieser Arbeit noch die relativen Dampfdruckerniedrigungen (Raoult'sches Gesetz), die Verteilungen zwischen Flüssigkeits- und Gasphase (Henry-Gesetz, Verteilungssatz), die Zusammenhänge zwischen den Dampfdruckkurven der beiden Komponenten (Duhem-Margules'sches Gesetz?), die Bedeutung und Entstehung der osmotischen Drucke sowie die bei der Vermischung auftretenden Volumänderungen und Mischungswärmen behandeln.

Wir werden uns hierbei nicht auf verdünnte Lösungen beschränken, sondern vielmehr die Entwicklungen so geben, daß sie stets das gesamte Mischungsgebiet umfassen. Wir wollen ferner nicht von vornherein unterscheiden zwischen den sogenannten idealen Lösungen sowie auch nicht zwischen Lösungen und Mischungen, sondern vielmehr so vorgehen, daß das Verhalten eines gegebenen Zweistoffsystems als Folgerung der bei der Vermischung eintretenden Vorgänge ent-

wickelt wird. Wir wollen ferner keinen Unterschied machen zwischen gasförmigen, flüssigen und festen Systemen, sondern die Entwicklungen so halten, daß sie in gleicher Weise für alle Aggregatzustände gelten.

Bei der Entwicklung der einzelnen Gesetzmäßigkeiten wollen wir von der Thermodynamik ausgehen, aber zugleich jeweils zeigen, daß die Kinetik zu den gleichen Ergebnissen führt. Bei der thermodynamischen Deduktion wollen wir uns des von Helmholtz geprägten, treffenden und anschaulichen Begriffes der freien Energie bedienen und das Gibbs'sche thermodynamische Potential nach dem Vorgehen von G. N. Lewis[1]), A. Eucken[2]), K. F. Herzfeld[3]) und anderer Autoren als die freie Energie bei konstantem äußerem Druck bezeichnen.

F_p bedeute die freie Energie des gesamten Systems und f_pA und f_pB die molaren freien Energien der Komponenten bei dem gegebenen äußeren Druck P. Der Index P kann hierbei in der nachstehenden Arbeit fortgelassen werden, da wir mit einer Ausnahme nur Vermischungsvorgänge bei konstantem äußerem Druck behandeln wollen. Außerdem sei gleich hier hervorgehoben, daß in dieser Arbeit nur isotherme Vorgänge behandelt werden, ohne daß dies in jedem einzelnen Falle betont wird.

Es seien zwei reine Stoffe A und B bei der Temperatur T und dem äußeren Druck P mit den molaren freien Energien $f^0{}_A$ und $f^0{}_B$ gegeben, und es soll bestimmt werden, was geschieht, wenn n_1 Mole A und n_2 Mole B miteinander in Berührung gebracht werden.

Es ist offensichtlich, daß die Frage, ob sich zwei gegebene Stoffe ganz oder teilweise miteinander vermischen oder ob sie als getrennte Phasen nebeneinander bestehen bleiben, von der Thermodynamik ebensowenig beantwortet werden kann wie die Frage, ob die Stoffe gegeneinander indifferent sind oder ob sie miteinander reagieren. Derartige Fragen liegen außerhalb des Aufgabenbereichs der Thermodynamik und können auf rein thermodynamischer Grundlage überhaupt nicht beantwortet werden. Sobald aber die Erfahrung in einem bestimmten Falle ergibt, daß zwei Stoffe, wenn man sie in Berührung bringt, nicht unverändert als getrennte Phasen bestehen bleiben, sondern eine stabile und homogene Lösung bilden, vermag die Thermodynamik hieraus den Schluß zu ziehen, daß alsdann bei der Vermischung Vorgänge eintreten, welche mit einer Verminderung der molaren freien Energien der Komponenten verbunden sind.

Wenn wir diese Betrachtungen in Formeln kleiden, so erhalten wir für die freie Energie eines Systems vor der Vermischung:

$$F^0 = U^0 + PV^0 - TS^0$$

oder wenn wir die gesamte freie Energie des Systems nach G. W. Gibbs[4]) als Summe der Produkte aus den molaren freien Energien der Komponenten mit ihren Molzahlen darstellen:

$$F^0 = n_1(u^0{}_A + Pv^0{}_A - Ts^0{}_A) + n_2(u^0{}_B + Pv^0{}_B - Ts^0{}_B) = n_1 f^0{}_A + n_2 f^0{}_B. \quad (1)$$

Hierin bedeuten in der Bezeichnungsweise von W. Schottky[5]): $u^0{}_A$, $u^0{}_B$ bzw. $s^0{}_A$ und $s^0{}_B$ die molaren Aufbauenergien bzw. -entropien der reinen Stoffe A und B, $v^0{}_A$ und $v^0{}_B$ ihre molaren Volumina.

Wenn die Erfahrung gezeigt hat, daß sich die Stoffe miteinander vermischen, so müssen sowohl die F-Werte des Systems wie die molaren freien Energien der Komponenten infolge der Vermischung abnehmen. Sofern wir zu berechnen versuchen, um welche Beträge sich die freien Energien ändern, so stehen wir vor einer Aufgabe, die von der Thermodynamik erst nach Kenntnis der bei der Vermischung eintretenden physikalischen und chemischen Vorgänge beantwortet werden kann. Diese Kenntnis aber können wir nur auf experimentellem Wege, nie aber durch rein thermodynamische Überlegungen gewinnen. Da nun diese für eine thermodynamische Behandlung unbedingt notwendigen Erfahrungsgrundlagen im allgemeinen nicht vorliegen und in den meisten Fällen auch auf Grund experimenteller Messungen nicht leicht zu beschaffen sind, hat man sich mit einer Behandlungsweise des Problems begnügt, die man im wesentlichen als eine formal-mathematische bezeichnen kann. Die hierbei eingeschlagenen Gedankengänge wollen wir im folgenden darlegen.

Bei der isothermen Vermischung von n_1- und n_2-Molen zweier indifferenter idealer Gase A und B von gleichen Partialdrucken $p^0{}_A$ und $p^0{}_B$ ändern sich die Partialdrucke der beiden Gase gemäß den

[1]) G. N. Lewis, Z. physik. Chem. Abt. A **61**, 144 (1908) und G. N. Lewis und Rendall, Thermodynamik (Wien 1927).

[2]) A. Eucken, Physikalische, chemische und technische Thermodynamik, in Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik III, 1, 11. Aufl. (Braunschweig 1926).

[3]) K. F. Herzfeld, Kinetische Theorie der Wärme, in Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik III, 2, 11. Aufl. (Braunschweig 1925).

[4]) G. W. Gibbs, Thermodynamische Studien (Leipzig 1892).

[5]) W. Schottky, Thermodynamik (Berlin 1929).

Gleichungen (2a) und (2b) gradlinig mit ihren Molenbrüchen n_A und n_B.

$$p_A = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \cdot p^0 A = n_A p^0 A \qquad (2a)$$

$$p_B = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \cdot p^0 B = n_B p^0 B. \qquad (2b)$$

Die Unterschiede der molaren freien Energien der beiden Gase vor und nach der Vermischung sind durch die Gleichungen (3) gegeben:

$$f^0 A - f_A = \Delta f_A = -RT \ln n_A \qquad (3a)$$

$$f^0 B - f_B = \Delta f_B = -RT \ln n_B. \qquad (3b)$$

Da die Erfahrung gezeigt hat, daß nicht nur ideale Gase, sondern auch Gemische flüssiger Stoffe diesen Gleichungen mit einer z. T. weitgehenden Annäherung genügen, so hat man diesen Fall als Normal- oder Idealfall hingestellt und ist dazu übergegangen, jeden anderen Verlauf als Abweichungen zu betrachten, denen man durch Hinzufügen von Korrektionsgliedern Rechnung zu tragen versuchte. Man setzte dementsprechend[6]):

$$\Delta f_A = -RT \ln n_A + \alpha_A n^2 A + \beta_A n^3 A + \ldots \qquad (4a)$$

$$\Delta f_B = -RT \ln n_B + \alpha_B n^2 B + \beta_B n^3 B + \ldots \qquad (4b)$$

In diesen Gleichungen stellen α_A, α_B usw. Koeffizienten dar, welche den Abweichungen Rechnung tragen. Diese Koeffizienten können aber nur auf Grund experimenteller Daten, d. h. empirisch, ermittelt werden. Durch das Hinzufügen derartiger Koeffizienten vermag man jeden gegebenen Verlauf darzustellen. Dem eigentlichen Problem aber, das in der Erkenntnis der physikalischen und chemischen Vorgänge besteht, durch welche die Änderungen der freien Energien bewirkt werden, vermag man durch derartige formal-mathematische Darstellungen nicht näherzukommen. Man hat nun versucht, die Koeffizienten der Gleichungen (4) physikalisch zu deuten, ist aber auf diesem Wege zu keinem befriedigenden Ergebnis gelangt[7]).

G. N. Lewis[8]) hat daher in dem von ihm aufgestellten neuen System der chemischen Thermodynamik bewußt auf jede physikalische und chemische Erklärung verzichtet und ist dazu übergegangen, den gegebenen Verlauf der Änderungen der freien Energien oder anderer, den Zustand des Systems charakterisierender Größen durch Einführung von empirisch ermittelten Aktivitätskoeffizienten einen einfachen mathematischen Ausdruck zu verleihen. An Stelle der Gleichungen (4) setzt Lewis:

$$\Delta f_A = -RT \ln n_A \cdot a_A \qquad (5a)$$

$$\Delta f_B = -RT \ln n_B \cdot a_B, \qquad (5b)$$

in denen a_A und a_B, die von den Molenbrüchen abhängigen, aus experimentellen Daten empirisch ermittelten Aktivitätskoeffizienten bedeuten. Für die Dampfdrucke in den Gasphasen erhält man entsprechend statt der Gleichungen (2) die Gleichungen:

$$p_A = n_A p^0 A \cdot a_A \qquad (6a)$$

$$p_B = n_B p^0 B \cdot a_B. \qquad (6b)$$

Dieses Verfahren, den Abweichungen von einem Ideal- oder Normalfall durch Einführung empirischer Aktivitätskoeffizienten Rechnung zu tragen, ist ein rein formal-beschreibendes, das uns ebenfalls dem eigentlichen Ziel, nämlich der Herausarbeitung der die Abweichungen bedingenden Ursachen und der Entwicklung spezieller Vorstellungen über die physikalischen und chemischen Vorgänge, welche die Änderungen der molaren freien Energien der Komponenten und damit ihrer Dampfdrucke bedingen, in keiner Weise näher führt. Man sieht auch, daß ein solches Verfahren niemals Vorausberechnungen sondern immer nur Beschreibungen gegebener Abhängigkeiten gestattet.

Das von G. N. Lewis eingeschlagene Verfahren ist deshalb auch, wie u. a. W. Schottky[9]) ausführt, vielfach als unbefriedigend empfunden worden. Wenn es trotzdem bis heute das Vorherrschende geblieben ist, so liegt dies wohl daran, daß in den ersten Jahrzehnten dieses Jahrhunderts in den Naturwissenschaften allgemein und besonders auch in der physikalischen Chemie eine Neigung zu einer formal-mathematischen Betrachtungsweise unverkennbar ist. Ihren letzten Abschluß hat diese formal-mathematische Betrachtungsweise in den von Lewis eingeführten partiellen molaren Größen gefunden, denen überhaupt keine reale physikalische Bedeutung zukommt[10]).

Der formal-mathematischen steht die physikalisch-mathematische Betrachtungsweise gegenüber, die davon ausgeht, daß die bei der Vermischung eintretenden Änderungen der freien Energien oder anderer, das System charakterisierender Größen ihre Ursache in bestimmten bei der Vermischung eintretenden und durch das Experiment bestimmbaren physikalischen und chemischen Vorgängen haben, und deshalb aus der Kenntnis

[6]) Siehe hierzu z. B. J. J. van Laar, 6 Vorträge über das thermodynamische Potential (Braunschweig 1906), 9.

[7]) W. Schottky, loc. cit. S. 296.

[8]) G. N. Lewis, Z. physik. Chem. **61**, 129 (1908) und G. N. Lewis und Randall, loc. cit.

[9]) W. Schottky, loc. cit. S. 296.

[10]) K. Fredenhagen und W. Schulze, Z. physik. Chem. Abt. B **43**, 439 (1939) und K. Fredenhagen, Z. Elektrochem. **48**, 136 (1942).

dieser Vorgänge berechenbar sein müssen. Grundsätzlich sei hierzu folgendes bemerkt: So wenig die Thermodynamik vorauszusagen vermag, was für physikalische und chemische Vorgänge bei der Vermischung zweier Stoffe eintreten, so eindeutig und vollständig vermag sie aus der Kenntnis der bei der Vermischung eintretenden Vorgänge die Frage zu beantworten, wie sich beispielsweise die molaren freien Energien oder die Dampfdrucke der Komponenten ändern. Es ist selbstverständlich, daß diese Frage um so schwieriger zu beantworten sein wird, je mannigfaltiger und verwickelter die bei der Vermischung eintretenden Vorgänge sind. Es wird auch keineswegs verkannt, daß wir bei der experimentellen Erforschung dieser Vorgänge sehr schwierigen Aufgaben gegenüberstehen, zumal es bis heute kaum möglich ist, alle diese Vorgänge in einer so eindeutigen Weise zu beschreiben, daß sich die aus ihnen ergebenden thermodynamischen Folgerungen einwandfrei ableiten lassen. Auf der anderen Seite aber müssen wir feststellen, daß man eine Theorie der Zweistoffsysteme grundsätzlich nur auf experimentellen Erfahrungsergebnissen aufbauen kann, und daß man ohne die exakte Erforschung dieser Vorgänge über das Verhalten der Zweistoffsysteme überhaupt keine Voraussagen machen kann.

Wenn wir nunmehr an die Aufgabe herangehen, eine Theorie der Zweistoffsysteme von physikalisch-mathematischen Gesichtspunkten aus aufzustellen, so werden wir so verfahren, wie man in den Naturwissenschaften ganz allgemein vorgeht, indem man von den einfachsten zu komplizierteren Fällen übergeht. In diesem Sinne wollen wir im folgenden die Änderungen der freien Energien und der mit ihnen zusammenhängenden Größen, wie besonders der Dampfdrucke, für solche Fälle entwickeln, in denen bei der Vermischung nur ganz bestimmte einfache physikalische und chemische Vorgänge eintreten.

Wenn wir in dieser Weise vorgehen, so folgen wir im Grunde der von J. H. van't Hoff und M. Planck eingeschlagenen Behandlungsweise. J. H. van't Hoff ist in seinem ganzen Schaffen physikalisch-mathematisch ausgerichtet. Das Kohlenstofftetraeder, das asymmetrische Kohlenstoffatom, die thermodynamischen Kreisprozesse und die Verknüpfung der osmotischen Erscheinungen mit den Dampfdruckerniedrigungen sind Dokumente hierfür. Auch in der von ihm begründeten Theorie der Lösungen hat er bewußt nach einer physikalischen Erklärung der Erscheinungen des osmotischen Druckes und der Dampfdruckerniedrigungen gesucht, und nur weil ihn die physikalische Deutung, zu der er gelangte, nicht befriedigte, hat er sich in seinen späteren Arbeiten wesentlich auf eine mehr formale Behandlungsweise dieser Phänomene beschränkt. In diesem Sinne schreibt er in einer Auseinandersetzung mit L. Meyer (Z. physik. Chem. **9**, 495, 1898) ziemlich resigniert: „Wiederum haben wir die im Grunde zwecklose Frage: „Was übt den osmotischen Druck aus?" Wirklich, wie schon betont, ich kümmere mich nur um dessen Größe: da er sich dem Gasdruck gleich gezeigt hat, ist man geneigt, an einen ähnlichen Mechanismus wie bei Gasen beim Zustandekommen zu denken. Wen dies aber auf falsche Wege führt, der lasse den Gedanken an den Mechanismus einfach fort." Rückblickend können wir feststellen, daß van't Hoff bei seinem physikalischen Deutungsversuch vor allem daran scheitern mußte, daß er die osmotischen Erscheinungen stets auf ein und dieselbe Ursache zurückzuführen suchte, während sie, wie wir noch sehen werden, durch Vorgänge der verschiedensten Art hervorgerufen werden können. (Einzelheiten siehe: K. Fredenhagen und E. Tramitz, Z. physik. Chem. Abt. B **46**, 313,1940.) M. Planck, ebenfalls ein typischer Vertreter der physikalisch-mathematischen Forschungsrichtung, hat in der von ihm entwickelten Theorie der Lösungen nachgewiesen, daß die Dampfdruckerniedrigungen für alle Systeme, welche den Bedingungen der Volum- und Energieadditivität gehorchen, ihre physikalische Ursache allein in der gegenseitigen Verdünnung beider Stoffe haben, und daß bei einer Vermischung bei konstanter Energie aber ohne gegenseitige Verdünnung auch keine Dampfdruckerniedrigungen auftreten. Für die Dampfdruckerniedrigungen bei Systemen, welche der Bedingung der Volum- und Energieadditivität nicht gehorchen, konnte jedoch auch Planck keine physikalische Erklärung geben. Wohl aber gelang es ihm auf Grund formal-mathematischer Überlegungen Bedingungsgleichungen aufzustellen, denen die die Dampfdruckerniedrigungen bewirkenden Vorgänge auch in diesen Fällen in den Konzentrationsbereichen genügen müssen, in denen eine Annäherung an das Raoult'sche Gesetz stattfindet. Aus diesen Ansätzen konnte man den Schluß ziehen, daß das Raoult'sche Gesetz nur in den Konzentrationsbereichen mit hinreichender Genauigkeit gültig sein kann, in denen eine weitere Verdünnung keine Wärmetönungen bewirkt. Es gelang jedoch nicht, die Planck'schen Bedingungsgleichungen durch bestimmte molekulare Vorgänge zu deuten, und noch 1936 mußte E. A. Guggenheim gelegentlich einer Aussprache in der Faraday-

Society (Trans. Faraday Soc. **1**, 151, 1937) ausführen: „Essentially Planck has to assume the system to have properties thermodynamically equivalent to those, that he wishes to derive. In terms of a molecular model it is difficult to see what are the conditions for the validity of these assumptions."

Mir ist es dann gelungen, eine physikalische Deutung der Planck'schen Ansätze zu geben, wie in der Arbeit Z. physik. Chem. Abt. B **46**, 313 (1940) ausführlich dargelegt ist. Im übrigen ist der von mir in der vorliegenden Arbeit gegebene Aufbau einer Theorie der Zweistoffsysteme auf den von Planck in seiner „Thermodynamik" gegebenen Grundlagen aufgebaut und im wesentlichen eine Weiterführung der von ihm gegebenen Gedankengänge.

I. Der Vermischungsvorgang besteht in einer gegenseitigen Verdünnung zweier physikalisch wie chemisch gegeneinander indifferenter Stoffe mit gleichen Molvolumina.

a) Die Änderung der molaren freien Energien der Komponenten und ihrer thermischen Teildrucke.

Es seien n_1 und n_2 Mole zweier Stoffe A und B von gleichen Molvolumina gegeben, die gegeneinander chemisch wie physikalisch indifferent sind. Da unter dieser Bedingung bei der Vermischung weder Volum- noch Energieänderungen eintreten, so besteht der Vermischungsvorgang ausschließlich in einer gegenseitigen Verdünnung der beiden Stoffe. Das von den n_1-Molen A vor der Vermischung eingenommene Volumen wächst bei der Vermischung im Verhältnis $n_1 : n_1 + n_2$, das Volumen der n_2-Mole B im Verhältnis $n_2 : n_1 + n_2$. In umgekehrten Verhältnissen ändern sich die Volumkonzentrationen der beiden Stoffe, und unsere Aufgabe ist es, die hierdurch bedingten Änderungen der molaren freien Energien zu berechnen.

Die Gesamtenergie F^0 des Systems vor der Vermischung entspricht der Gleichung:

$$F^0 = n_1 (u^0_A + Pv^0_A - Ts^0_A) + n_2 (u^0_B + Pv^0_B - Ts^0_B) = n_1 f^0_A + n_2 f^0_B . \quad (1)$$

Der Voraussetzung gemäß sollen die Stoffe A und B gegeneinander chemisch wie physikalisch indifferent sein, so daß bei der Vermischung weder Wärmetönungen noch Volumänderungen auftreten. Dies bedeutet, daß die Molzahlen unverändert bleiben, daß die molaren inneren Energien der Komponenten, die u-Werte, keine Änderungen erfahren und daß gegen den äußeren Druck keine Volumarbeit geleistet wird. Bei der Vermischung ändern sich nur die molaren Entropieglieder von den s^0-Werten bis zu den s-Werten. Die freie Energie des Systems nach der Vermischung entspricht somit der Gleichung:

$$F = n_1 (u^0_A + Pv^0_A - Ts_A) + n_2 (u^0_B + Pv^0_B - Ts_B) = n_1 f_A + n_2 f_B ; \quad (7)$$

hieraus folgt:

$$\Delta F = n_1 T (s^0_A - s_A) + n_2 T (s^0_B - s_B) \quad (8)$$

und für die Änderungen der molaren freien Energien der Komponenten:

$$f^0_A - f_A = \Delta f_A = T (s^0_A - s_A) \quad (9a)$$

$$f^0_B - f_B = \Delta f_B = T (s^0_B - s_B). \quad (9b)$$

Die Änderungen der molaren Entropien sind gleich den Arbeiten, welche gewonnen werden können, wenn sich die Stoffe A und B isotherm und reversibel von dem ursprünglichen Volumen, das sie in ihrem reinen Zustand einnehmen, bis zu dem Endvolumen ausdehnen, das sie in der Mischung erfüllen. Da nach der Voraussetzung $\left(\frac{\delta u_A}{\delta v}\right)$ und $\left(\frac{\delta u_B}{\delta v}\right) = 0$ sind, so sind diese Arbeiten gleich den Ausdehnungsarbeiten von den Anfangs- bis zu den Endkonzentrationen.

Wir können uns diese Arbeiten in gleicher Weise mit Hilfe von halbdurchlässigen Wänden und Stempeln gewonnen denken, wie bei idealen Gasen. Die Arbeitsleistung hat ihr Äquivalent in der von der Außenwelt aufgenommenen Wärmemenge $Q_{rev.}$:

$$T (s^0_A - s_A) = \Delta f_A = Q_{A_{rev.}} \quad (10a)$$

$$T (s^0_B - s_B) = \Delta f_B = Q_{B_{rev.}} \quad (10b)$$

Es hat eine gewisse Schwierigkeit, sich diese Ausdehnungsarbeiten in flüssigen Phasen ebenso wie bei idealen Gasen als eine Funktion von Druck und Volumen vorzustellen, weil die von den einzelnen Stoffen im Innern flüssiger Phasen ausgeübten Drucke nicht der direkten manometrischen Messung zugänglich sind. G. Jäger[11]) hat gezeigt, daß sich diese Vorstellungsschwierigkeit leicht überwinden läßt. Er geht davon aus, daß sich die Moleküle im Inneren der flüssigen Phasen reiner Stoffe ebenso wie in idealen Gasen, d. h. ohne Änderungen ihrer energetischen Verhältnisse bewegen, und folgert hieraus, daß für sie die gleichen Geschwindigkeitsverteilungen gelten müssen wie für den idealen Gaszustand. Den von den Molekülen infolge ihrer Wärmebewegung ausgeübten thermischen Druck kann man daher für den gasförmigen wie für den flüssigen Zustand in gleicher Weise definieren als die Gesamtbewegungsgröße, welche in der Zeiteinheit durch die Flächen-

[11]) G. Jäger, Hdb. d. Physik Bd. IX (Berlin 1926), 454.

einheit einer im Inneren der gasförmigen bzw. flüssigen Phasen gedachten idealen Ebene getragen wird. Diese Definition des thermischen Druckes in den flüssigen Phasen reiner Stoffe läßt sich auf die von den Molekülen in Mischphasen ausgeübten thermischen Teildrucke der Komponenten ausdehnen, wenn in den Mischphasen die Bedingung erfüllt ist, daß die von den Komponenten ausgeübten zwischenmolekularen Kräfte gegen- und untereinander gleich sind, so daß sich die Moleküle im Inneren der Phasen der reinen Stoffe wie im Inneren ihrer Mischphasen ohne Änderungen ihrer energetischen Verhältnisse bewegen.

Wenn die Bedingung gleicher energetischer Verhältnisse nicht erfüllt ist, so werden bei der Ausdehnung von einer Volumkonzentration in die andere auch Änderungen der inneren Energien einen Anteil an den Ausdehnungsarbeiten haben. Von einem solchen Einfluß können wir auf Grund der in diesem Abschnitt gemachten Voraussetzungen absehen, werden sie aber später zu berücksichtigen haben, wenn wir den Einfluß von Änderungen der zwischenmolekularen Kräfte behandeln.

Bei der Berechnung der Ausdehnungsarbeiten haben wir also die so definierten thermischen Teildrucke einzusetzen, die wir mit $P_{th.}$ bezeichnen wollen. Diese Drucke sind es, die auf eine für die andere Komponente halbdurchlässige Wand wirksam werden, wenn sich zwei reine Stoffe miteinander vermischen, oder wenn sie von einer Volumkonzentration in die andere übergehen. Wir kommen also zu dem Ergebnis, daß unter den dargelegten Voraussetzungen die allgemeine Gasgleichung auch für die Moleküle in flüssigen Phasen gültig ist, so daß wir zu setzen haben:

$$P_{th.} \cdot V = RT. \qquad (11)$$

Bei der Vermischung ändern sich die thermischen Teildrucke umgekehrt wie die von je einem Mol vor und nach der Vermischung in den flüssigen Phasen eingenommenen Volumina, so daß wir unter der Bedingung gleicher Molvolumina erhalten:

$$P^0_{A(th.)} : P_{A(th.)} = (n_1 + n_2) : n_1 = 1 : n_A \qquad (12a)$$

oder

$$P_{A(th.)} = P^0_{A(th.)} \cdot n_A$$

$$P^0_{B(th.)} : P_{A(th.)} = (n_1 + n_2) : n_2 = 1 : n_B \qquad (12b)$$

oder

$$P_{B(th.)} = P^0_{B(th.)} \cdot n_B.$$

Für die Änderungen der molaren freien Energien oder für die Ausdehnungsarbeiten erhalten wir somit in Anschluß an die Gleichungen (10):

$$\Delta f_A = \int P_{A(th.)}\, dv = -RT \ln n_A \qquad (13a)$$

$$\Delta f_B = \int P_{B(th.)}\, dv = -RT \ln n_B. \qquad (13b)$$

Unter den diesem Abschnitt zugrunde liegenden Vermischungsbedingungen erhalten wir also für die Änderungen der molaren freien Energien sowie der thermischen Teildrucke der Komponenten genau die gleichen Ausdrücke wie bei der Vermischung zweier indifferenter idealer Gase. Dieses Ergebnis ist thermodynamisch wie kinetisch dadurch bedingt, daß bei der Vermischung der beiden Stoffe in gleicher Weise, wie es bei der Vermischung zweier idealer Gase der Fall ist, kein anderer Vorgang als der der gegenseitigen Verdünnung eintreten soll.

Ich möchte übrigens darauf aufmerksam machen, daß man die Arbeitsleistungen beim Ausgleich von Konzentrationsunterschieden in Lösungen ganz allgemein nach den Formeln (13) zu berechnen pflegt (z. B. J. Eggert, Lehrbuch d. physik. Chemie 5. Aufl. [1941], S. 401 und 409). Die Anwendung dieser Ansätze ist jedoch nur berechtigt, wenn die inneren Energien der Stoffe bei der Änderung der Volumkonzentrationen unverändert bleiben. Sofern aber diese Voraussetzung erfüllt ist, sind die Gleichungen (13) nicht nur für verdünnte Lösungen, sondern in gleicher Berechtigung auch für konzentrierte bis zu den flüssigen Phasen der reinen Stoffe hinauf gültig, da die freie Energie der Komponenten unter dieser Voraussetzung dem Logarithmus der Volumkonzentration proportional ist.

Die Δf-Werte entsprechen unter diesen Bedingungen den durch die gegenseitigen Verdünnungen bewirkten Änderungen der molaren Entropien. Man spricht in diesem Fall von einem Mischungsglied der Entropie. Ich halte diese Bezeichnung nicht für zweckmäßig, da eine Vermischung, wie wir sofort sehen werden, auch ohne Entropieänderungen möglich ist. Ich werde deshalb in allen den Fällen, in denen die Änderungen der molaren freien Energien ausschließlich durch die gegenseitigen Verdünnungen bewirkt werden, statt von einer Mischungs- von einer Verdünnungsentropie sprechen. Dies ist auch aus dem Grunde zweckmäßig, weil das Wort Mischungsentropie vielfach verwandt wird, um die Gesamtänderungen der Entropien eines Systems auch in den Fällen zu beschreiben, in denen Änderungen der molaren inneren Energien ebenfalls Beträge zu den Änderungen der F- wie der f-Werte liefern.

b) Die Entstehung und Berechnung des osmotischen Druckes.

Als osmotischer Druck oder genauer als osmotischer Druckunterschied ΔP wird der manometrisch meßbare Druckunterschied bezeichnet, der sich in einer Pfeffer'schen Zelle

einstellt, wenn die in ihr befindliche Mischphase durch eine nur für die eine Komponente durchlässige Wand von der flüssigen Phase dieser reinen Komponente getrennt ist. Zwischen der in der Zelle befindlichen Mischphase und der flüssigen Phase des reinen Stoffes muß ein derartiger Druckunterschied ΔP bestehen, damit kein weiteres Hineinströmen der reinen Komponente stattfindet. Man betrachtet zwar in der Regel nur den osmotischen Druckunterschied, der zwischen einem reinen Lösungsmittel und einer sogenannten verdünnten Lösung auftritt; es ist aber selbstverständlich, daß solche osmotischen Druckunterschiede zwischen den Phasen der beiden reinen Komponenten gegenüber jeder beliebigen ihrer Mischphasen bestehen. Das Druckgefälle dieser osmotischen Druckunterschiede ist ebenso wie das der Dampfdruckunterschiede immer von den Phasen der reinen Komponenten in die Mischphasen gerichtet.

Mit der im vorigen Abschnitt gegebenen Definition des thermischen Druckes ist nun das Entstehen wie die Berechnung des osmotischen Druckes von selbst gegeben. Das Hineinströmen der reinen Komponenten in die Mischphasen ist dadurch bedingt, daß die Stoffe in den Mischphasen kleinere Volumkonzentrationen und damit geringere thermische Drucke haben als in den Phasen der reinen Stoffe. Bei der Vermischung ändern sich die thermischen Drucke bei gleichen Molvolumina mit den Molzahlen gemäß Gleichung (11). Die absolute Größe des thermischen Druckes hängt von der Anzahl der Mole ab, welche in der Volumeinheit vorhanden sind. Wir wollen eine zahlenmäßige Berechnung für wässerige Lösungen durchführen, wobei wir für die thermischen Drucke gemäß Gleichung (11) die Gasgesetze anzusetzen haben. Wenn wir als Volumeinheit in üblicher Weise das Liter wählen, so befinden sich in ihr bei 0° C 55,5 Mole Wasser. Hieraus berechnet sich der von den Wassermolekülen ausgeübte thermische Druck $P^0_{th.}$ zu 1243,2 Atm. In einer 1 n-Lösung befinden sich in der Volumeinheit nur noch 54,5 Mole Wasser, so daß der thermische Druck $P_{th.}{}^{1n}$ auf 1220,8 Atm. herabsinkt. Hieraus ergibt sich $\Delta P = 22{,}4$ Atm. entsprechend dem bei 1 n-Lösungen gefundenen Wert.

Thermodynamisch gesehen sind die osmotischen Druckunterschiede ebenso wie die Dampfdruckunterschiede, worauf schon H. Jahn[12]) hingewiesen hat, ein Maß für die Unterschiede der molaren freien Energien in den Phasen der reinen Stoffe und ihren Mischphasen. Kinetisch betrachtet sind sie bedingt durch die verschiedenen Volumkonzentrationen. Die ΔP-Werte entsprechen den Druckgefällen, mit denen die reinen Komponenten in die Mischphasen hineinströmen. Wenn man die Mischphasen unter einen Druck setzt, der dem ΔP-Wert entspricht, so kompensiert man dieses Hineinströmen.

Der vorstehend gegebenen Erklärung vom Zustandekommen des in der Pfeffer'schen Zelle meßbaren osmotischen Druckunterschiedes zwischen den flüssigen Phasen der reinen Stoffe und ihren Mischphasen sei die von J. H. van't Hoff selbst gegebene gegenübergestellt. J. H. van't Hoff (Z. physik. Chem. **5**, 174, 1890) betrachtet nur verdünnte Lösungen und nimmt an, daß das Volumen der bei der Vermischung entstehenden Lösung gleich dem Volumen bleibt, das die in ihm enthaltenen n_1-Mole des Lösungsmittels vor der Vermischung einnehmen. Er nimmt also an, daß bei der Vermischung keine gegenseitige Verdünnung stattfindet, sondern daß die Volumkonzentration des Lösungsmittels in der Lösung dieselbe ist wie im reinen Lösungsmittel. Mit dieser Annahme ist van't Hoff offensichtlich ein Fehler unterlaufen, denn bei der unter gewöhnlichen Versuchsbedingungen, d. h. bei konstantem äußerem Druck stattfindenden Vermischung ist bei Stoffen, welche physikalisch wie chemisch gegeneinander indifferent sind, d. h. gerade bei solchen Stoffen, bei denen die osmotischen Gesetze am besten erfüllt sind, das Volumen der entstehenden Lösung gleich der Summe der Volumina, welche die n_1- und n_2-Mole der in ihr enthaltenen Stoffe vor der Vermischung einnahmen. Wenn aber die von van't Hoff gemachte Annahme berechtigt wäre, so muß man mit ihm weiter folgern, daß alsdann in dem ursprünglich von den n_1-Molen des Lösungsmittels eingenommenen Volumen n_2-Mole des gelösten Stoffes hinzugekommen sind, und daß damit in der Lösung gegenüber dem reinen Lösungsmittel ein von den Molekülen des gelösten Stoffes ausgeübter zusätzlicher Überdruck vorhanden ist. Dieser Überdruck kann sich aber nicht, wie z. B. Wi. Ostwald ausführlich begründet (Lehrb. d. allg. Chemie I [1903], 673), durch eine Volumausdehnung nach außen hin bemerkbar machen, weil ihm in der Lösung die den flüssigen Zustand bedingenden sehr großen Binnenkräfte zwischen den Molekülen des Lösungsmittels entgegenwirken. Der von den Molekülen des gelösten Stoffes ausgeübte Überdruck muß nach dieser Anschauung jedoch auf die Oberfläche der Lösung wie eine negative Pressung wirken und infolgedessen eine Dampfdruckerniedrigung und zu-

[12]) H. Jahn, Z. physik. Chem. **41**, 260 (1902).

gleich auch das Hineinströmen des Lösungsmittels in die Lösung zur Folge haben. Dampfdruckerniedrigungen und osmotische Druckunterschiede werden nach dieser Anschauung sozusagen auf einem indirekten Wege bewirkt. Gehen wir dagegen entsprechend meiner Auffassung davon aus, daß das Lösungsmittel bei der Herstellung einer Lösung unter konstantem äußerem Druck stets eine Verdünnung erfährt, so ergeben sich sowohl die Dampfdruckerniedrigungen wie die osmotischen Druckunterschiede von selbst als direkte Folgen dieser Verdünnung. (Weitere Einzelheiten siehe: K. Fredenhagen und E. Tramitz, Z. physik. Chem. Abt. B **47**, 288, 1940.)

c) Der Verlauf der Dampfdruckkurven, das Raoult'sche Gesetz und das Henry-Gesetz.

Wir haben bisher die bei der Vermischung flüssiger Phasen eintretenden Änderungen der molaren freien Energien und der thermischen Teildrucke behandelt. Wenn wir nunmehr die mit einer gegebenen flüssigen Phase im Gleichgewicht stehende Gasphase betrachten — Flüssigkeits- und Gasphase sind durch ein vorgesetztes *l* bzw. *g* gekennzeichnet —, so folgt aus der Bedingung, daß die molaren freien Energien der Komponenten in koexistierenden Phasen jeweils gleiche Werte haben müssen, für jede gegebene Phase der reinen Stoffe oder ihrer Mischungen:

$$^{l}f_A = {}^{g}f_A \quad (14a) \qquad {}^{l}f_B = {}^{g}f_B. \quad (14b)$$

Hieraus folgt mit Rücksicht auf Gleichung (13):

$$\Delta^{g}f_A = {}^{g}f^0{}_A - {}^{g}f_A = \mp RT \ln n_A \quad (15a)$$
$$\Delta^{g}f_B = {}^{g}f^0{}_B - {}^{g}f_B = -RT \ln n_B. \quad (15b)$$

Wenn wir noch annehmen, daß die Komponenten in der Gasphase den Gasgesetzen genügen, und wenn wir die den reinen Stoffen *A* und *B* zukommenden Dampfdrucke mit $p^0{}_A$ und $p^0{}_B$ bezeichnen, folgt aus (17) mit Rücksicht auf (13), daß die Dampfdrucke über den Lösungen den Gleichungen genügen:

$$p_A = n_A p^0{}_A \quad (16a) \qquad p_B = n_B p^0{}_B. \quad (16b)$$

Die Dampfdrucke über den Mischungen sind also durch die Dampfdrucke der reinen Stoffe und die molaren Mischungsverhältnisse der flüssigen Mischphasen bestimmt.

Aus diesen Gleichungen ergibt sich ohne weitere zusätzliche Annahmen das Raoult'sche Gesetz:

$$\frac{p^0{}_A - p_A}{p^0{}_A} = n_B \quad (17a) \qquad \frac{p^0{}_B - p_B}{p^0{}_B} = n_A \quad (17b)$$

sowie auch das Henry-Gesetz, das eine Beziehung zwischen den durch die Molenbrüche gegebenen Volumkonzentrationen der Komponenten in den flüssigen Mischphasen und ihren zugehörigen Dampfdrucken darstellt:

$$\frac{n_A}{p_A} = \frac{1}{p^0{}_A} = \text{konst.}_A \quad (18a)$$
$$\frac{n_B}{p_B} = \frac{1}{p^0{}_B} = \text{konst.}_B. \quad (18b)$$

Man sieht, daß diese drei Gesetze nicht voneinander unabhängig, sondern nur verschiedene Darstellungsweisen ein und desselben Zusammenhanges zwischen Dampfdruck und Mischungsverhältnis sind. Da die Dampfdruckkurven unter den diesem Abschnitt zugrunde liegenden Bedingungen gradlinig verlaufen, so nehmen selbstverständlich auch das Raoult'sche und das Henry-Gesetz einen gradlinigen Verlauf.

Der Zusammenhang zwischen den Teildruckkurven der beiden Komponenten.

Nach den Bedingungen des Abschnittes I erfolgt bei der Vermischung kein anderer Vorgang als der der gegenseitigen Verdünnung, wobei die Verdünnungen der beiden Komponenten, da ihre Molvolumina als gleich angenommen wurden, durch ihre Molenbrüche gegeben sind. Da der Eintritt der gegenseitigen Verdünnung also der einzige Vorgang ist, der für die Änderungen der Eigenschaften der Ausgangsstoffe maßgebend sein kann, muß durch die Verdünnungen und die gegebenen p^0-Werte sowohl der Verlauf der beiden Teildruckkurven wie die sich zwischen diesen beiden Kurven ergebenden Beziehungen bestimmt sein. Dies ist auch der Fall, denn nach Gleichung (16) ändern sich die Teildrucke der beiden Komponenten gradlinig proportional ihren Molenbrüchen, wobei die Neigungen der beiden Geraden dadurch gegeben sind, daß für die Werte $n_A = 1$ bzw. $n_B = 1$ die Tangenten die Werte $p^0{}_A$ bzw. $p^0{}_B$ annehmen. Man sieht leicht, daß in diesem Fall die beiden Teildruckkurven dem Duhem-Margules'schen Gesetz genügen. In einer Arbeit, welche gleichzeitig in der Z. Elektrochem. erscheint, habe ich eingehend begründet, daß das Duhem-Margules'sche Gesetz nur unter solchen Vermischungsbedingungen gültig ist, unter denen die Dampfdrucke ausschließlich von dem Verhältnis der Molzahlen abhängen, daß aber in allen anderen Fällen die zwischen den beiden Dampfdruckkurven bestehenden Beziehungen nicht durch das Duhem-Margules'sche Gesetz wiedergegeben werden, sondern nur durch Ausdrücke, welche den zwischen den Stoffen eintretenden Wechselwirkungsmechanismus mit berücksichtigen.

Die Ergebnisse dieses Abschnittes können wir wie folgt zusammenfassen: Die Thermodynamik

wie die Kinetik führen zu dem Ergebnis, daß bei der unter konstantem äußerem Druck erfolgenden Vermischung zweier Stoffe, die chemisch wie physikalisch gegeneinander indifferent sind und gleiche Molvolumina haben, die freie Energie des Systems nur infolge der gegenseitigen Verdünnung verändert wird. Die hierdurch bedingte Abnahme der molaren freien Energien der Komponenten führt zu einem gradlinigen Verlauf der Teildruckkurven im ganzen Mischungsgebiet, womit zugleich gegeben ist, daß das Raoult'sche Gesetz und der Verteilungssatz ebenfalls im ganzen Mischungsgebiet gelten.

II. Entwicklung der Bedingungen, unter denen die Vermischung zweier Stoffe ohne Änderungen ihrer molaren freien Energien und somit ohne Dampfdruckänderungen erfolgt.

Unter den im ersten Abschnitt behandelten Vermischungsbedingungen ändern sich in den Ausdrücken für die freie Energie eines Zweistoffsystems nur die Entropieglieder, und zwar infolge der gegenseitigen Verdünnung. Würden wir eine Vermischung so durchführen, daß auch die Entropieglieder unverändert bleiben, so würde die Vermischung ohne Änderung der freien Energie erfolgen. Eine solche Vermischung ohne Entropieänderung müßte also eintreten, wenn die Vermischung außer bei konstanter Energie auch ohne gegenseitige Verdünnung, d. h. bei Konstanthaltung der von den einzelnen Komponenten eingenommenen Volumina erfolgt. Unter der Voraussetzung eines konstanten äußeren Druckes ist eine solche Vermischung allerdings nicht möglich, weil der Druck steigen muß, sobald in das von der einen Komponente eingenommene Volumen Moleküle der anderen hineingebracht werden. Lassen wir aber die Bedingung des konstanten äußeren Druckes fallen, und nehmen wir die Vermischung bei konstantem Volumen vor, so muß die freie Energie — in diesem Fall die freie Energie bei konstantem Volumen F_V — konstant bleiben.

Der F_V-Wert des gesamten Systems vor der Vermischung ist durch den Ausdruck gegeben:

$$F^0_V = U^0 - Ts^0 = n_1 f^0_A + n_2 f^0_B, \qquad (19)$$

wobei die molaren freien Energien der Komponenten den Gleichungen entsprechen:

$$f^0v_A = u^0_A - Ts^0_A \qquad (20a)$$

$$f^0v_B = u^0_B - Ts^0_B. \qquad (20b)$$

Es fragt sich nun, ob sich ein Vermischungsvorgang realisieren läßt, bei dem trotz der Vermischung alle Glieder der Gleichungen (19) und (20) unverändert bleiben. Bei idealen Gasen ist dies ohne weiteres der Fall, was wegen der Wichtigkeit eines solchen Vermischungsvorganges ausführlich beschrieben werden soll[13]).

In zwei gleichen Räumen I und II (Abb. 1) befinden sich n_1-Mole des idealen Gases A bzw. n_2-Mole des idealen Gases B von beliebigen und einander beliebig verschiedenen Partialdrucken p_A und p_B. Jeder der beiden Räume habe eine halbdurchlässige Wand W_2 für das Gas A, W_1 für das Gas B. Mit Hilfe dieser beiden Wände und zweier Stempel kann man die beiden Räume ineinander schieben und so das Gas B völlig in den Raum des Gases A hineinbringen (bzw. Gas A in den Raum von B). In Abb. 1 ist einer der Zwischenzustände

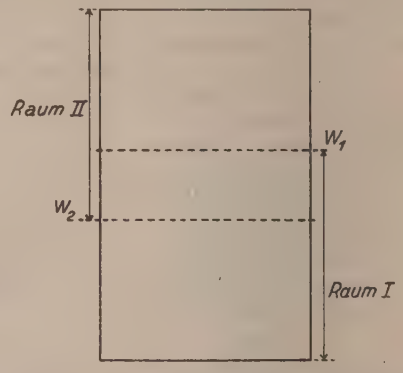


Fig. 1. Vermischung zweier Gase unter der Bedingung, daß die Volumina und die Teildrucke der beiden Gase bei der Vermischung unverändert bleiben. W_1 durchlässig für Gas B. W_2 durchlässig für Gas A.

dargestellt, in dem die Räume I und II nur z. T. ineinander geschoben sind. Bei dieser Art der Vermischung wird der entstehende Gasdruck, sofern es sich um ideale Gase handelt, bei denen bei der Vermischung keine Änderungen der molaren inneren Energien eintreten, gleich der Summe der vorgegebenen Partialdrucke p_A und p_B, welche ihrerseits bei der Vermischung keine Änderungen erleiden. Da jedes Gas somit sein eigenes Volumen und seinen eigenen Partialdruck beibehält, erfolgt die Vermischung ohne jede Änderung der molaren inneren Energien wie der molaren Entropien, so daß die molaren freien Energien der Komponenten vor und nach der Vermischung in gleicher Weise durch die Gleichungen (20) wiedergegeben werden.

Auf flüssige Phasen läßt sich dieser Vermischungsvorgang nicht ohne weiteres übertra-

[13]) Siehe hierzu: M. Planck, Vorlesungen über Thermodynamik (Berlin 1930), 214f.

gen, weil es wegen der Raumerfüllung flüssiger Stoffe nicht möglich ist, in den von einer Flüssigkeit eingenommenen Raum eine zweite hineinzubringen, ohne hierdurch zugleich direkte Veränderungen des ersten Stoffes, d. h. Änderungen seiner inneren Energie oder eine Volumausdehnung zu bewirken.

Dagegen wäre es natürlich denkbar, daß eine Flüssigkeit sich wegen ihrer nicht absoluten Raumerfüllung in gewissem Betrage doch wie ein leerer Raum verhalten könnte, und daß Fremdmoleküle bis zu einem gewissen, allerdings nur kleinen Betrage in die nicht erfüllten Hohlräume hineindringen könnten, ohne eine Volumausdehnung zu bewirken oder sonst die energetischen Verhältnisse zu ändern. Soweit man Fremdmoleküle in dieser Weise in eine Flüssigkeit hineinbringen kann, würden sie auf den Dampfdruck des Lösungsmittels keinerlei Einfluß ausüben. Beispiele hierfür sind bis heute nicht bekannt, ebensowenig wie dafür, daß man unter der Voraussetzung chemischer und physikalischer Indifferenz einen zweiten Stoff in ein Lösungsmittel ohne Vergrößerung des von ihm eingenommenen Volumens hineinbringen kann.

Die Kinetik führt auch hier zu dem gleichen Ergebnis wie die Thermodynamik. Es ist das Verdienst von L. Boltzmann[14]), daß er den Nachweis geführt hat, daß die Entropie eines idealen Gases bei konstanter Energie nur vom Volumen abhängt, und daß die Gesamtentropie eines Gemisches idealer Gase gleich der Summe der Einzelentropien der Komponenten ist. Dieses Ergebnis für Gase wird auf Grund der beiden folgenden Bedingungen abgeleitet: 1. Die Moleküle A und B üben untereinander und gegeneinander keine Kräfte aus $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right) = 0$. 2. Die wahre Raumerfüllung der Moleküle ist im Vergleich zum Gesamtraum so gering, daß die einzelnen Moleküle in alle Teile des Gesamtraumes gleich oft hineinkommen, ohne sich gegenseitig zu stören.

Was die Übertragung auf flüssige Phasen anbetrifft, so können wir der ersten Bedingung eine gleichwertige entgegenstellen, nämlich die, daß die Moleküle A und B gegeneinander und untereinander die gleichen Kräfte ausüben, so daß bei der Vermischung keine Änderung der energetischen Verhältnisse eintritt, denen die einzelnen Moleküle unterliegen. Eine der zweiten gleichwertige Bedingung kann man dagegen für flüssige Phasen nicht aufstellen, da die wahre Raumerfüllung der Moleküle gegenüber dem von ihnen eingenommenen Gesamtvolumen bei flüssigen Phasen nicht vernachlässigt werden kann. Dies aber führt zu dem Ergebnis, daß wir praktisch zwei Flüssigkeiten nicht ohne gegenseitige Verdünnung miteinander vermischen können.

Obgleich es eigentlich selbstverständlich ist, daß die bloße Gegenwart von Fremdmolekülen den Dampfdruck eines Stoffes nicht zu beeinflussen vermag, d. h. daß Erniedrigungen der Teildrucke der Komponenten nur eintreten können, wenn bei der Vermischung Vorgänge erfolgen, welche mit einer Abnahme der molaren freien Energien der Komponenten verbunden sind, ist dies Ergebnis von mehreren Autoren angezweifelt worden. Man hat zwar nicht die vorstehend noch einmal dargelegten Grundlagen bezweifelt, welche zu diesem Ergebnis führen, aber man hat versucht, Beispiele zu ersinnen, in denen dieser Satz nicht erfüllt sei. Einen solchen Fall haben die Herren Bodenstein, Bonhoeffer und Joos zu konstruieren versucht (Z. physik. Chem. Abt. B **47**, 289, 1940). Da ich in der gleichen Zeitschrift auf Seite 304 schon den Fehler in den von diesen Autoren gegebenen Ausführungen klargelegt habe, verweise ich auf meine Erwiderung.

Vor kurzem haben nun A. J. Staverman und J. H. van Santen[15]) einen neuen derartigen Fall zu konstruieren versucht. Sie nehmen an, daß Fremdmoleküle B in die Zwischenräume der mit A-Molekülen besetzten Gitterpunkte eines Kristalls eindringen können, ohne eine Dehnung des Gitters oder eine Änderung der energetischen Verhältnisse zu bewirken. Wenn hiermit wirklich ein Fall vorläge, in dem die Fremdmoleküle B die zwischen den A-Molekülen wirkenden Kräfte in keiner Weise beeinflussen, so würde sich das Kristallgitter bis zu dem Betrage analog einem idealen Gas als ein leerer Raum verhalten, in dem durch die Fremdmoleküle keinerlei Beeinflussung der zwischen den A-Molekülen vorhandenen Kräfte eintritt, und B-Moleküle könnten bis zu diesem Betrage in die Gitterzwischenräume eindringen, ohne die freie Energie des Gitters und damit den Dampfdruck des Kristalls zu beeinflussen.

Es dürfte übrigens kein Fall bekannt sein, der diesen Bedingungen genügt. In dem Fall der Einlagerung von Alkaliatomen in das Graphitgitter findet, wie K. Fredenhagen und G. Cadenbach (Z. anorg. allg. Chem. **158**, 249, 1926) nachgewiesen haben, eine merkliche Wärmetönung statt, wobei gleichzeitig, wie A. Schleede und M. Wellmann (Z. physik. Chem. Abt. B **18**, 1,

[14]) L. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie, 3. Aufl. (Leipzig 1923).

[15]) A. J. Staverman und J. H. van Santen, Recueil Trav. chim. Pays-Bays **60**, 76 (1941).

1932) feststellen konnten, eine erhebliche Dehnung der Gitterebenen eintritt. Des weiteren möchte ich darauf hinweisen, daß Gitter mit nicht ausgefüllten Gitterpunkten, d. h. mit Fehlstellen instabile Gebilde, d. h. reicher an innerer und freier Energie gegenüber Idealgittern sind [vgl. hierzu die Arbeiten von R. Fricke[16])] und sich nur wegen zu geringer Platzwechselgeschwindigkeit nicht spontan in diese umwandeln. Man kann hieraus schließen, daß auch der Einbau von Fremdmolekülen an Fehlstellen stets von Energieänderungen begleitet ist, wie man es auch auf Grund theoretischer Gesichtspunkte erwarten muß.

III. Der Vermischungsvorgang besteht in einer gegenseitigen Verdünnung zweier chemisch wie physikalisch gegeneinander indifferenter Stoffe mit verschiedenen Molvolumina.

Wenn wir zwei ideale Gase vermischen, erfolgt eine gegenseitige Verdünnung im Verhältnis der Molzahlen $n_1:(n_1 + n_2)$ bzw. $n_2:(n_1 + n_2)$. Dasselbe ist der Fall bei der Vermischung flüssiger Stoffe mit gleichen Molvolumina. Da flüssige Stoffe aber im allgemeinen verschiedene Molvolumina haben, wird die gegenseitige Verdünnung nicht mehr gemäß den Molzahlen, sondern in den durch die Ausdrücke (21) wiedergegebenen Verhältnissen erfolgen:

$$n_1 v^0{}_A : (n_1 v^0{}_A + n_2 v^0{}_B) \qquad (21\,a)$$
$$n_2 v^0{}_B : (n_1 v^0{}_A + n_2 v^0{}_B). \qquad (21\,b)$$

Bei nur wenig verschiedenen Molvolumina ist die Abweichung von den Verhältnissen der Molzahlen gering, vergrößert sich aber stark, wenn es sich um sehr verschiedene Molvolumina handelt. Wenn wir beispielsweise gleiche Molzahlen zweier Stoffe, deren Molvolumina sich wie 1:10 verhalten — Rohrzucker hat in wässerigen Lösungen das scheinbare Molvolumen 210,92 ccm gegenüber dem des Wassers von 18 ccm — miteinander vermischen, so erfolgt die Verdünnung des Stoffes mit dem kleineren Molvolumen im Verhältnis 1:11 gegenüber der Verdünnung 1:1,1 der Komponente mit dem größeren Molvolumen.

Es fragt sich nun, ob die von den Verdünnungen abhängenden Verdünnungsentropien trotz der ganz verschiedenen Verdünnungsgrade stets die gleichen nur von den Molzahlen abhängigen Werte haben. So weit ich sehe, führt sowohl die thermodynamische wie die kinetische Betrachtungsweise zu dem Ergebnis, daß dies keineswegs der Fall ist. Wir haben vorhin gezeigt, daß man den Molekülen in flüssigen Phasen unter der Voraussetzung, daß bei der Vermischung keine Änderungen der energetischen Verhältnisse eintreten, thermische Drucke zuschreiben kann, die definiert sind durch die Gesamtbewegungsgröße, welche in der Zeiteinheit von den Molekülen durch die Flächeneinheit einer im Inneren der flüssigen Phasen befindlichen idealen Ebene getragen wird. Diese thermischen Drucke aber ändern sich bei der gegenseitigen Verdünnung in flüssigen Phasen mit verschiedenen Molvolumina nicht mehr nach den Gleichungen (12), sondern nach den Gleichungen:

$$P^0{}_{A(th.)} : P_{A\,(th.)} = (n_1 v^0{}_A + n_2 v^0{}_B) : n_1 v^0{}_A \qquad (22\,a)$$
$$P^0{}_{B(th.)} : P_{B\,(th.)} = (n_1 v^0{}_A + n_2 v^0{}_B) : n_2 v^0{}_B. \qquad (22\,b)$$

Wir haben ferner gezeigt, daß die Verdünnungsarbeiten in flüssigen Phasen ebenso wie in idealen Gasen mit Hilfe von halbdurchlässigen Wänden und Stempeln als mechanische Volumausdehnungsarbeiten gewonnen werden können. Führen wir einen solchen Prozeß für Stoffe mit verschiedenen Molvolumina durch, so erhalten wir für die Volumausdehnungsarbeiten und dementsprechend für die Änderungen der molaren freien Energien sowie der molaren Entropien die Gleichungen:

$$\Delta f_A = s^0{}_A - s_A = -RT \ln \frac{n_1 v^0{}_A}{n_1 v^0{}_A + n_2 v^0{}_B} \qquad (23\,a)$$

$$\Delta f_B = s^0{}_B - s_B = -RT \ln \frac{n_2 v^0{}_B}{n_1 v^0{}_A + n_2 v^0{}_B}. \qquad (23\,b)$$

Für die osmotischen Druckunterschiede zwischen den flüssigen Phasen folgen aus den Gleichungen (22) ohne weiteres die Beziehungen:

$$P^0{}_A - P_A = \Delta P_A = \frac{n_2 v^0{}_B}{n_1 v^0{}_A + n_2 v^0{}_B} \qquad (24\,a)$$

$$P^0{}_B - P_B = \Delta P_B = \frac{n_1 v^0{}_A}{n_1 v^0{}_A + n_2 v^0{}_B}. \qquad (24\,b)$$

Was die Dampfdrucke über den flüssigen Phasen anbetrifft, so haben wir wiederum davon auszugehen, daß in koexistierenden Phasen die molaren freien Energien der Komponenten einander gleich sind. Unter der Voraussetzung, daß auch in den Gasphasen die Gasgesetze gelten, so daß die g_f-Werte dem ln der Drucke proportional sind, folgt aus den Gleichungen (23) für die Teildrucke:

$$p_A = \frac{n_1 v^0{}_A}{n_1 v^0{}_A + n_2 v^0{}_B} \cdot p^0{}_A \qquad (25\,a)$$

$$p_B = \frac{n_2 v^0{}_B}{n_1 v^0{}_A + n_2 v^0{}_B} \cdot p^0{}_B. \qquad (25\,b)$$

Der Verlauf der Teildruckkurven, der sich bei verschiedenen Molvolumina, aber gleichen zwischenmolekularen Kräften nach der Thermodynamik ergibt, ist in Fig. 2 für einen Fall dargestellt, in dem sich die Molvolumina wie 1:4 verhalten.

[16]) R. Fricke, Z. Elektrochem. **44**, 291 (1938).

Der Sättigungsdruck der reinen Komponenten ist jeweils gleich 1 gesetzt, und man sieht, daß die Summe der beiden Teildruckkurven zu einem gradlinigen Verlauf der Gesamtdruckkurve führt.

Was den Verteilungssatz anbetrifft, so ist dieser, wie schon in Abschnitt I dargelegt, nur ein anderer Ausdruck für den Zusammenhang zwischen den Teildruckkurven der Komponenten und ihren Volumkonzentrationen in den flüssigen Phasen. Für das Verhältnis der Volumkonzentrationen der Komponenten zu ihren Dampfdrucken folgen aus Gleichung (25) die Beziehungen:

$$\frac{\text{Volumkonzentration A}}{\text{Dampfdruck A}} = \frac{n_1 v^0_A}{n_1 v^0_A + n_2 v^0_B} \cdot \frac{1}{p_A} = \text{konst}_A \tag{26a}$$

$$\text{konst}_A = \frac{\text{Volumkonzentration der reinen Phase A}}{p^0_A} = \frac{v^0_A}{p^0_A}$$

$$\frac{\text{Volumkonzentration B}}{\text{Dampfdruck B}} = \frac{n_2 v^0_B}{n_1 v^0_A + n_2 v^0_B} \cdot \frac{1}{p_B} = \text{konst}_B \tag{26b}$$

$$\text{konst}_B = \frac{\text{Volumkonzentration der reinen Phase B}}{p^0_B} = \frac{v^0_B}{p^0_B}.$$

Diese Ergebnisse sind abgeleitet unter der Voraussetzung, daß bei der Vermischung der Stoffe keine Änderungen der zwischenmolekularen Kräfte eintreten. Sofern aber diese Bedingung erfüllt ist, gilt der Verteilungssatz für beide Komponenten durch das ganze Mischungsgebiet. Die Verteilungszahlen für jede einzelne Komponente sind hierbei, wie aus Gleichung (26) hervorgeht, gleich dem Verhältnis der durch ihre Molvolumina gegebenen Volumkonzentrationen der reinen Stoffe zu ihren Sättigungsdampfdrucken. Wenn wir also als Abszissen die Volumkonzentrationen und als Ordinaten die Teildrucke auftragen, so werden die Verteilungen zwischen Flüssigkeits- und Gasphase durch gerade Linien wiedergegeben. Wenn wir jedoch als Abszissen, wie es im Moldiagramm geschieht, die Molkonzentrationen auftragen, so erhalten wir für die Verteilungen keine geraden Linien, sondern die in Fig. 2 gezeichneten Kurven. Diese Ergebnisse sind ein Ausdruck dafür, daß unter der Voraussetzung unveränderter zwischenmolekularer Kräfte die molaren freien Energien dem Logarithmus der Volumkonzentrationen und die Dampfdrucke den Volumkonzentrationen direkt proportional sind.

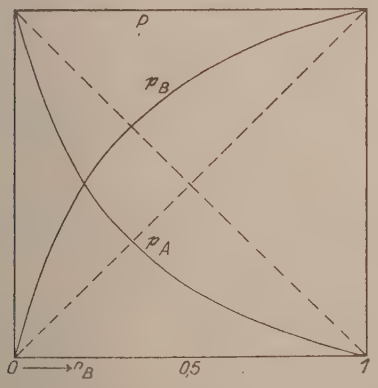


Fig. 2. Teildrucke der Komponenten A und B für $v^0_A = 0{,}25\, v^0_B$.

Wir sind in diesem Abschnitt bisher thermodynamisch vorgegangen und wollen nun noch zeigen, daß die Kinetik zu den gleichen Ergebnissen führt. Die in Abschnitt I abgeleitete Beziehung, daß die Änderungen der molaren freien Energien bei der Vermischung flüssiger Stoffe mit gleichen Molvolumina dem natürlichen Logarithmus der Molenbrüche proportional sind, wird von der Kinetik unter der auch in diesem Abschnitt gemachten Voraussetzung abgeleitet, daß sich die energetischen Verhältnisse bei der Vermischung nicht ändern. Ferner aber wurde vorausgesetzt, daß die Moleküle A und B ihre Plätze zu gleichberechtigten Anordnungen tauschen können, und daß sich die Zahl der zur Verfügung stehenden Plätze bei der Vermischung von n_1 bzw. n_2 auf $n_1 + n_2$ vermehrt[17]). Die Voraussetzung, daß die Moleküle A und B ihre Plätze zu gleichberechtigten Anordnungen tauschen können, ist bei flüssigen Phasen, bei denen die Raumerfüllung der einzelnen Moleküle nicht vernachlässigt werden kann, an die Bedingung gleicher Größe geknüpft und sicher nicht mehr erfüllt, wenn die Komponenten merklich verschiedene Molvolumina haben. Was weiter die Zahl der zur Verfügung stehenden Plätze anbetrifft, so wird diese bei der Vermischung mit Stoffen mit größeren Molvolumina stärker, im umgekehrten Fall schwächer vermehrt, als der Änderung der Molzahlen entspricht. Die Berücksichtigung beider Momente führt dahin, daß die Kinetik einen Einfluß der Molvolumina in gleicher Richtung erwarten läßt wie die Thermodynamik, wenn es auch auf dem Wege der

[17]) K. F. Herzfeld, Kinetische Theorie der Wärme, in Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik, 11. Aufl. (Braunschweig 1925).

Kinetik schwierig sein dürfte, diesen Einfluß quantitativ zu berechnen. Im übrigen verweise ich auf meine Arbeit: Der Einfluß der Verschiedenheit der Molvolumina flüssiger Stoffe auf die Dampfdruckkurven ihrer binären Gemische[18]), in der ich auf die Arbeiten anderer Autoren hingewiesen habe, welche ebenfalls zu dem Ergebnis kommen, daß Einflüsse der verschiedenen Molvolumina zu erwarten sind, wenn auch über die Größe der zu erwartenden Abweichungen und die Art ihrer Berechnung sehr verschiedene Ansichten vorliegen.

Wenn wir nunmehr nachprüfen, ob und wieweit die hier abgeleiteten Ergebnisse durch die Erfahrung bestätigt werden, so müssen wir feststellen, daß zwar Abweichungen in dem Sinne vorliegen, daß Moleküle mit größeren Molvolumina größere Änderungen hervorrufen, daß aber diese Dampfdruckerniedrigungen keineswegs so groß sind, wie dies nach den hier abgeleiteten Formeln der Fall sein müßte. Dies könnte nun daran liegen, daß in den Überlegungen, welche zur Ableitung dieser Formeln geführt haben, ein Fehler vorhanden ist. Ich habe einen solchen nicht finden können, und ebensowenig haben die Fachgenossen, welche dieses Ergebnis kritisiert haben, einen solchen Fehler aufdecken können. Andererseits aber könnte, worauf ich von Anfang an hingewiesen habe, der Unterschied zwischen den theoretischen Ergebnissen und der experimentellen Erfahrung daran liegen, daß die Voraussetzungen, aus denen diese Ergebnisse abgeleitet wurden, in den untersuchten praktischen Beispielen nicht mit der genügenden Annäherung erfüllt sind. Die notwendige Voraussetzung besteht darin, daß die Moleküle *A* und *B* unter sich und gegeneinander die gleichen zwischenmolekularen Kräfte ausüben. Diese Voraussetzung aber dürfte in dem Falle sehr verschiedener Molvolumina kaum erfüllt sein, denn es ist nach unseren molekulartheoretischen Vorstellungen nicht anzunehmen, daß Moleküle sehr verschiedener Größe unter sich und gegeneinander gleiche zwischenmolekulare Kräfte ausüben. Es sprechen im Gegenteil einige Erfahrungen dafür, daß die zwischenmolekularen Kräfte bei chemisch ähnlichen Stoffen mit wachsender Größe des Molvolumens abnehmen. Eine Vermischung von kleineren Molekülen *A* mit größeren Molekülen *B* würde alsdann bewirken, daß die Kräfte, welche auf die *A*-Moleküle in der Mischung ausgeübt werden, in allen Bereichen, in denen *A*-Moleküle der Wirkung von *B*-Molekülen ausgesetzt sind, kleiner sind als in der reinen *A*-Phase. Hierdurch aber würde eine zusätzliche Erhöhung der Dampfdrucke von *A* bewirkt werden, während bei umgekehrten Verhältnissen der Molvolumina das Gegenteil eintreten würde. Wir kämen also zu dem Ergebnis, daß bei verschiedenen Molvolumina im allgemeinen nicht damit zu rechnen ist, daß die Änderungen der molaren freien Energien der Komponenten allein von den Verdünnungen abhängen, sondern daß stets die Einflüsse der zwischenmolekularen Kräfte hinzukommen, wobei beide Einflüsse im entgegengesetzten Sinne wirken und sich somit teilweise oder auch ganz kompensieren können. Um zu entscheiden, ob die vorliegenden Versuchsergebnisse in diesem Sinne zu deuten sind, reichen leider die vorliegenden experimentellen Daten nicht aus. Wohl konnten H. Staudinger und G. V. Schulz[19]) feststellen, daß Stoffe mit größeren Molvolumina zunehmend größere Dampfdruckerniedrigungen hervorrufen, doch sind an den gleichen Systemen die Mischungswärmen nicht mit der genügenden Genauigkeit gemessen, um entscheiden zu können, ob in den einzelnen Fällen nicht doch Wärmetönungen von der geringen Größe auftreten, die nötig sind, um die vorhandenen Abweichungen zu erklären. Wie wenig Wert man bisher der experimentellen Durcharbeitung dieser Fälle beigemessen hat, geht auch daraus hervor, daß bisher noch kein einziges System von Komponenten mit merklich verschiedenen Molvolumina vorliegt, bei dem die Teildruckkurven beider Komponenten gemessen worden sind.

IV. Die zur Vermischung gelangenden Stoffe bilden bei ihrer Vermischung eine chemische Verbindung. Eine Änderung der zwischenmolekularen Kräfte trete jedoch bei der Vermischung nicht ein.

Die sich aus diesen Voraussetzungen ergebenden Folgerungen wollen wir für den Fall entwickeln, daß die beiden Komponenten eine monomolekulare chemische Verbindung bilden:

$$A + B = AB.$$

Unter der Voraussetzung, daß bei der Vermischung keine Änderungen der zwischenmolekularen Kräfte eintreten, und somit

$$K_{A\leftrightarrow A} = K_{A\leftrightarrow B} = K_{AB\leftrightarrow A} = K_{AB\leftrightarrow B} = K_{AB\leftrightarrow AB} = K_{B\leftrightarrow B}$$

sind, oder anders ausgedrückt, daß $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)$ für alle

[18]) K. Fredenhagen, Z. physik. Chem. Abt. B **48**, 219 (1941).

[19]) H. Staudinger und G. V. Schulz, Ber. Dtsch. chem. Ges. (B) **68**, 2320 u. 2336 (1935).

Komponenten des Systems gleich Null ist, ist die molare freie Energie jeder Komponente nur von ihrer Volumkonzentration abhängig. Hieraus aber folgt, daß die eintretende Reaktion dem Massenwirkungsgesetz gehorcht, wobei für die aktiven Mengen der miteinander reagierenden Stoffe ihre Volumkonzentrationen einzusetzen sind. Wenn wir annehmen, daß bei der Massenwirkungskonstanten K der Reaktion n_3 Mole AB gebildet werden, so erhalten wir unter Annahme gleicher Molvolumina der drei Komponenten A, B und AB für die Volumkonzentrationen:

$$c_A = \frac{n_A - n_3}{n_A + n_B - n_3} \quad (27\,a) \qquad c_B = \frac{n_B - n_3}{n_A + n_B - n_3} \quad (27\,b)$$

$$c_{AB} = \frac{n_3}{n_A + n_B - n_3}. \quad (27\,c)$$

Wir können somit das Massenwirkungsgesetz in der Form schreiben:

$$K = \frac{(n_A - n_3)(n_B - n_3)}{n_3 (n_A + n_B - n_3)}. \quad (28)$$

Wenn wir nunmehr die Gleichungen der reien Energien des gesamten Systems vor und nach der Vermischung aufstellen, so erhalten wir vor der Vermischung die alte Gleichung:

$$F^0 = n_A f^0_A + n_B f^0_B.$$

Für die freie Energie des Systems nach der Vermischung ist zu berücksichtigen, daß aus dem Zweistoffsystem ein Dreistoffsystem geworden ist, so daß sich F aus der Summe der Produkte der molaren freien Energien der drei Komponenten mit ihren Molzahlen zusammensetzt:

$$F = (n_A - n_3) f_A + (n_B - n_3) f_B + n_3 f_{AB}. \quad (29)$$

Wir müssen nunmehr ermitteln, welche Änderungen die molaren freien Energien der Komponenten erfahren. Bei der Vermischung wird entsprechend dem angenommenen chemischen Vorgang eine gewisse Wärmemenge gemäß der Gleichung:

$$u^0_A + u^0_B - u_{AB} = Q \quad (30)$$

entwickelt.

Wenn bei der Vermischung n_3 Mole AB gebildet werden, so ist die entwickelte Wärmemenge $Q_M = n_3 Q$. Infolge der Reaktion werden die Molzahlen und damit die Volumkonzentrationen der drei Komponenten verändert. Da nach Voraussetzung keine Änderungen der zwischenmolekularen Kräfte eintreten sollen, behalten die unverbunden bleibenden Moleküle unverändert ihre ursprünglichen molaren inneren Energien bei. Ebenso muß unter dieser Voraussetzung u_{AB} unabhängig von der Konzentration sein. Die einzigen Größen, welche sich bei der Vermischung in den Ausdrücken für die molaren freien Energien ändern, sind also wiederum die Entropiegrößen, und wir erhalten:

$$f_A = u^0_A + Pv^0_A - Ts_A \quad (31\,a)$$

$$f_B = u^0_B + Pv^0_B - Ts_B \quad (31\,b)$$

$$f_{AB} = u^0_{AB} + Pv^0_{AB} - Ts_{AB}. \quad (31\,c)$$

Setzen wir diese Werte in Gleichung (29) ein, so erhalten wir:

$$\left.\begin{aligned} F = {} & (n_A - n_3)(u^0_A + Pv^0_A - Ts_A) \\ & + (n_B - n_3)(u^0_B + Pv^0_B - Ts_B) \\ & + n_3 (u^0_{AB} + Pv^0_{AB} - Ts_{AB}). \end{aligned}\right\} \quad (32)$$

Was uns nun interessiert, sind nicht die Änderungen der freien Energien des Gesamtsystems, sondern vielmehr die molaren freien Energien der Komponenten. Bei der bisherigen Behandlung dieses Problems schlug man folgenden Weg ein: Man nahm an, daß die freien Energien des Gesamtsystems, also die F-Werte, in Abhängigkeit von dem Verhältnis der Molzahlen der zur Vermischung gelangenden Stoffe, d. h. von n_A und n_B gegeben seien, und differenzierte dann die F-Werte partiell nach n_A und n_B ohne Rücksicht auf die bei der Vermischung erfolgenden physikalischen und chemischen Vorgänge. Daß man auf diesem Wege niemals die wahren molaren freien Energien der Stoffe erhält, sondern immer nur die scheinbaren f-Werte, ist in der schon erwähnten Arbeit, welche gleichzeitig in der Zeitschrift für Elektrochemie erscheint, eingehend begründet worden. Man muß also anders vorgehen und berücksichtigen, was für physikalische und chemische Vorgänge bei der Vermischung erfolgen, und welche Einflüsse diese Vorgänge auf die molaren freien Energien der Komponenten besitzen. Wenn wir das im vorliegenden Falle tun, so finden wir, wie schon vorstehend begründet, daß die molaren inneren Energien der Stoffe, d. h. ihre u-Werte, unverändert bleiben und daß somit die molaren freien Energien nur von den s-Werten abhängen. Wir erhalten somit für die Änderungen der molaren freien Energien der Komponenten die Gleichungen:

$$\Delta f_A = T(s^0_A - s_A) \quad (32\,a)$$

$$\Delta f_B = T(s^0_B - s_B). \quad (32\,b)$$

Für die molare freie Energie der gebildeten Verbindung AB fehlt der bei den Ausgangsstoffen A und B durch die Phasen der reinen Stoffe gegebene Bezugspunkt, so daß wir nur den Wert ihres f_{AB}-Wertes selbst angeben können:

$$f_{AB} = Ts_{AB}.$$

Für die vorliegenden Zwecke ist übrigens die Einführung eines besonderen Bezugspunktes für den f-Wert der Verbindung nicht notwendig, weil sich das Interesse bisher fast ausschließlich auf die Bestimmung der Änderungen der molaren freien

Energien der Ausgangsstoffe beschränkt hat. Die molaren freien Energien der Komponenten hängen nach (32) nur von den Entropiegrößen ab, die unter den gemachten Voraussetzungen wiederum allein von den Volumkonzentrationen abhängig sind, welche die Stoffe im reinen Zustand und in den Mischungen einnehmen. Wir erhalten demnach in gleicher Weise wie schon früher dargelegt aus (32) und (27):

$$\Delta f_A = -RT \ln \frac{n_A - n_3}{1 - n_3} \qquad (33\,a)$$

$$\Delta f_B = -RT \ln \frac{n_B - n_3}{1 - n_3} . \qquad (33\,b)$$

Aus diesen Gleichungen folgt für die Dampfdrucke:

$$p_A = \frac{n_A - n_3}{1 - n_3} \cdot p^0_A \qquad (34\,a)$$

$$p_B = \frac{n_B - n_3}{1 - n_3} \cdot p^0_B \qquad (34\,b)$$

und für die relativen Dampfdruckerniedrigungen:

$$\frac{p^0_A - p_A}{p^0_A} = \frac{n_3(1 - n_A)}{n_A(1 - n_3)} = \frac{n_3 n_B}{n_A(1 - n_3)} \qquad (35\,a)$$

$$\frac{p^0_B - p_B}{p^0_B} = \frac{n_3(1 - n_B)}{n_B(1 - n_3)} = \frac{n_3 n_A}{n_B(1 - n_3)} . \qquad (35\,b)$$

Die thermischen Drucke in den flüssigen Phasen hängen unter den gemachten Bedingungen ebenfalls allein von den Volumkonzentrationen ab, so daß wir für die thermischen Drucke die Gleichungen erhalten:

$$P_{A(th.)} = \frac{n_A - n_3}{1 - n_3} \cdot P^0_{A(th.)} \qquad (36\,a)$$

$$P_{B(th.)} = \frac{n_B - n_3}{1 - n_3} \cdot P^0_{B(th.)} . \qquad (36\,b)$$

Hieraus aber ergeben sich für die osmotischen Druckunterschiede zwischen den flüssigen Phasen der reinen Stoffe und ihren Mischphasen die Gleichungen:

$$\Delta P_{A(th.)} = P^0_A - P_A = \frac{n_3 n_B}{n_A(1 - n_3)} \cdot P^0_{A(th.)} \qquad (37\,a)$$

$$\Delta P_{B(th.)} = P^0_B - P_B = \frac{n_3 n_A}{n_B(1 - n_3)} \cdot P^0_{B(th.)} . \qquad (37\,b)$$

Was den Zusammenhang zwischen den Teildruckkurven der beiden Ausgangsstoffe anbetrifft, so ist selbstverständlich, daß er nicht durch das Duhem-Margules'sche Gesetz, sondern nur durch Gleichungen wiedergegeben werden kann, welche den Wechselwirkungsmechanismus mit berücksichtigen.

Die sich bei Eintritt von Reaktionen ergebenden Änderungen der f-Werte der Komponenten und damit der Teildrucke haben wir vorstehend für den einfachsten Fall einer monomolekularen Reaktion von Komponenten mit gleichen Molvolumina abgeleitet. Die sich ergebenden p-Kurven sind in Fig. 3 für verschiedene K-Werte wiedergegeben. Die Erweiterung auf den Eintritt von Reaktionen in anderen stöchiometrischen Verhältnissen, wie für den gleichzeitigen Eintritt mehrerer Reaktionen, ebenso wie die Berücksichtigung der Verschiedenheit der Molvolumina sind in analoger Weise zu entwickeln.

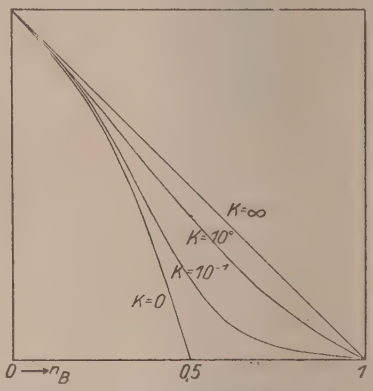


Fig. 3. Teildrucke der Komponente A bei verschiedenen Massenwirkungskonstanten für $v^0_A = v^0_B = v^0_{AB}$.

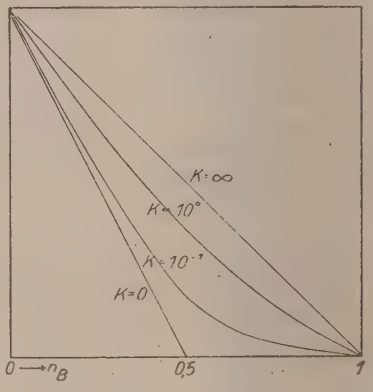


Fig. 4. Teildrucke der Komponente A für verschiedene Massenwirkungskonstanten für $v^0_A = v^0_B = 0{,}5\, v^0_{AB}$.

Da der Fall, daß das Volumen der Verbindung AB die gleiche Größe hat wie das der Ausgangsstoffe bei flüssigen Stoffen offenbar nur einen Grenzfall darstellt, sind in Fig. 4 noch die p-Kurven für den anderen Grenzfall gezeichnet, daß das Volumen v_{AB} gleich der Summe der Volumina der Ausgangsstoffe ist. Die praktisch vorliegenden Fälle liegen im allgemeinen zwischen diesen beiden Grenzen. Bei der Berechnung praktischer Fälle hat man deshalb stets die Volumkonzentrationen einzusetzen, die sich aus den gemessenen Dichten jeder gegebenen Mischphase berechnen.

Was die Prüfung an der Erfahrung anbetrifft, so konnte ich in Fortführung der Arbeiten von Dolezalek in einer vorhergehenden Arbeit zeigen, daß die sich ergebenden Folgerungen in einer ganzen Anzahl von Fällen über die ganzen Bereiche der untersuchten Mischphasen so weitgehend erfüllt sind, daß man in ihnen Bestätigungen sehen muß[20]). Den Nachweis, daß besonders auch die Elektrolyte bis zu ihren Sättigungskonzentrationen im wesentlichen durch Reaktionen mit dem Lösungsmittel zu erklären sind, hoffe ich in einer späteren Arbeit ebenso eindeutig erbringen zu können. Im folgenden müssen wir jedoch noch andere Vorgänge betrachten, welche ebenfalls die molare freie Energie der Komponenten beeinflussen und welche es bewirken, daß die Gesetzmäßigkeiten der bisher behandelten einfachen Vorgänge in den meisten Fällen nicht ungestört zur Geltung kommen.

V. Die Komponenten sind chemisch indifferent, besitzen aber zwischenmolekulare Kräfte verschiedener Größe, die sich bei der Vermischung ändern.

Bei den bisher betrachteten vier Vermischungsvorgängen haben wir vorausgesetzt, daß die zwischenmolekularen Kräfte in den Mischphasen keine Änderungen erfahren. Unter dieser Bedingung sind die molaren freien Energien der Komponenten allein von den Entropiegliedern und diese wiederum allein von den Volumkonzentrationen abhängig. Die verschiedenen Ergebnisse der bisher betrachteten vier Vermischungsvorgänge sind nur dadurch bedingt, daß sich die Volumkonzentrationen in den vier Fällen in verschiedener Weise ändern:

a) Die Volumkonzentrationen hängen allein von den Molzahlen ab:

$$p_A = n_A p^0{}_A . \qquad (16)$$

b) Die Volumkonzentrationen bleiben unverändert: Dampfdruckänderungen treten nicht ein.

c) Die Volumkonzentrationen hängen von den Molzahlen und von den Molvolumina ab:

$$p_A = \frac{n_1 v^0{}_A}{n_1 v^0{}_A + n_2 v^0{}_B} \cdot p^0{}_A . \qquad (25)$$

d) Die Volumkonzentrationen hängen von den Molzahlen, den Molvolumina und dem K-Wert der Reaktion ab:

$$p_A = \frac{n_A - n_3}{1 - n_3} \cdot p^0{}_A . \qquad (34)$$

Wir wollen nunmehr die Bedingung, daß die zwischenmolekularen Kräfte unverändert bleiben, fallen lassen, wollen aber, damit die Verhältnisse nicht zu verwickelt werden, annehmen, daß die Komponenten gegeneinander chemisch indifferent sind. Wenn wir unter diesen Bedingungen zwei Stoffe A und B miteinander vermischen, so bleiben, da sich keine Verbindungen bilden, die Molzahlen erhalten, aber es ändern sich bei der Vermischung nicht nur die Volumkonzentrationen und mit ihnen die molaren Entropien, sondern es treten gleichzeitig auch Änderungen der molaren inneren Energien ein. Für den F-Wert nach der Vermischung erhalten wir somit die Gleichung:

$$F = n_1 (u_A + Pv_A - Ts_A) + n_2 (u_B + Pv_B - Ts_B). \qquad (38)$$

Für die Änderungen der molaren freien Energien folgt hieraus:

$$\Delta f_A = (u^0{}_A - u_A) + P(v^0{}_A - v_A) - T(s^0{}_A - s_A) \qquad (39\,a)$$

$$\Delta f_B = (u^0{}_B - u_B) + P(v^0{}_B - v_B) - T(s^0{}_B - s_B). \qquad (39\,b)$$

In diesen Ausdrücken können die $P(v^0 - v)$-Glieder, die den Arbeitsleistungen gegen den äußeren Druck entsprechen, vernachlässigt werden, weil bei kondensierten Systemen die Volumina der Mischphasen nur wenig von der Summe der Ausgangsvolumina der reinen Stoffe abweichen.

Die Änderungen der f-Werte hängen also wesentlich nur von den Änderungen der molaren inneren Energien und der molaren Entropien ab. Die Änderungen der molaren Entropien hängen wiederum nur von den Volumkonzentrationen ab, wobei in diesem Falle nach Voraussetzung die Molzahlen unverändert bleiben sollen. Was nun die Änderungen der molaren inneren Energien anbetrifft, so braucht nicht betont zu werden, daß wir über diese ebenfalls nur auf Grund experimenteller Messungen Aussagen machen können. Alle Änderungen der u-Werte müssen sich in den Mischungswärmen bemerkbar machen und sind durch diese der Messung zugänglich. Hierbei muß allerdings darauf geachtet werden, ob sich nicht Wärmetönungen überlagern, welche durch andere Vorgänge verursacht werden. Hierzu gehört das in Abschnitt IV behandelte Auftreten von Mischungswärmen infolge von Verbindungsbildung. Beide Arten von Mischungswärmen haben verschiedene Ursachen und deshalb auch verschiedene Einflüsse auf die f-Werte. Bei der Verbindungsbildung bleiben die u-Werte der unverbunden bleibenden Moleküle unverändert, und die f-Werte werden nur dadurch verändert, daß bei Verbindungsbildung die Molzahlen der unverbunden bleibenden Moleküle und damit ihre Volumkonzentrationen verringert werden. Bei dem Eintritt von Änderungen der zwischenmolekularen Kräfte aber bleiben die Molzahlen unverändert, während sich die u-Werte ändern. Bei der

[20]) K. Fredenhagen und E. Tramitz, Z. physik. Chem. Abt. B **46**, 313 (1940).

Deutung experimentell gemessener Mischungswärmen muß man also noch untersuchen, auf welche Vorgänge sie zurückzuführen sind:

Mischungswärmen, welche ihre Ursache in Änderungen der zwischenmolekularen Kräfte haben, werden immer auftreten, wenn

$$K_{A\longleftrightarrow A} \neq K_{A\longleftrightarrow B} \neq K_{B\longleftrightarrow B}$$

sind. Wir können uns dies so vorstellen, daß alle A-Moleküle, welche in den Wirkungsbereich von B-Molekülen gelangen, ihren inneren Energieinhalt entsprechend der Verschiedenheit der zwischenmolekularen Kräfte ändern. Wenn die Kräfte $K_{A\longleftrightarrow A}$ bzw. $K_{B\longleftrightarrow B} < K_{A\longleftrightarrow B}$ sind, wird bei der Vermischung eine Erhöhung der u-Werte, wenn $K_{A\longleftrightarrow A}$ bzw. $K_{B\longleftrightarrow B} > K_{A\longleftrightarrow B}$ sind, eine Erniedrigung der u-Werte eintreten. Was die Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis anbetrifft, so werden die u-Werte der Moleküle der einen Art mit abnehmendem Molenbruch Änderungen in gleicher Richtung erfahren, bis sie überhaupt nur noch mit Molekülen der anderen Art zusammenstoßen, d. h. bis zum Molenbruch 0. Wenn die Moleküle A und B gleiche Molvolumina und gleiche Gestalt haben, wird die gegenseitige Beeinflussung eine symmetrische sein, in allen anderen Fällen jedoch nicht. Quantitative Vorstellungen sind bis heute nach dieser Richtung noch nicht entwickelt worden, doch hoffe ich, alsbald entsprechende Ansätze geben zu können. Was den Einfluß der veränderten u-Werte auf den Dampfdruck der Komponenten anbetrifft, so bedeuten Änderungen der u-Werte zugleich Änderungen der molaren Verdampfungswärmen. Abnahme der molaren Verdampfungswärme bedeutet aber bei gegebenen Molzahlen eine Vergrößerung, ihre Zunahme eine Verkleinerung der Teildrucke.

Um den Verlauf der Teildruckkurven berechnen zu können, müßte man den Wechselwirkungsmechanismus zwischen den Komponenten kennen, d. h. man müßte wissen, wieviel Moleküle und wie weit diese jeweils in dem Kräftebereich der Moleküle der anderen Art liegen und wie weit ihre Verdampfungswärmen hierdurch beeinflußt werden. Um aber eine erste Annäherung zu gewinnen, in welchem Maße Änderungen der Verdampfungswärmen den Verlauf der Dampfdruckkurven beeinflussen, kann man die Annahme machen, daß man durch die gegenseitige Beeinflussung im Mittel eine veränderte Verdampfungswärme erhält, und kann dann, da ja nach Voraussetzung die Zahl der verdampfungsfähigen Moleküle keine Änderung erfahren soll, die Clausius-Clapeyron'sche Gleichung zur Anwendung bringen, indem man in diese unter der Voraussetzung sonst unveränderter Beziehungen, die um einen bestimmten Betrag veränderte Verdampfungswärme einsetzt. In Tabelle I sind die Dampfdruckänderungen zusammengestellt, die sich ergeben, wenn sich die Verdampfungswärmen um 1 Proz. bzw. 1 Promille ändern. Die Rechnungen wurden für Stoffe mit den Verdampfungswärmen 5000, 7500 bzw. 10000 cal/Mol und einem Dampfdruck $p^0 = 100$ mm durchgeführt.

Tabelle I.

$p^0 = 100$ mm. $T = 293{,}2^0$. λ_0 in cal/Mol.

$\pm \Delta\lambda$	$\lambda_0 = 10000$ $\mp \Delta p$	$\lambda_0 = 7500$ $\mp \Delta p$	$\lambda_0 = 5000$ $\mp \Delta p$
$\pm$ 1 %	—15,77 +18,70	—12,08 +13,70	—8,24 +9,00
$\pm$ 1 ‰	—1,72 +1,70	—1,30 +1,30	—0,85 +0,90

Man sieht aus der Tabelle I, daß schon geringe Änderungen der Verdampfungswärmen die Dampfdrucke weitgehend beeinflussen. Die Vergrößerung der Verdampfungswärme λ_0 eines Stoffes A von 10000 cal/Mol auf $\lambda = 10100$ cal/Mol, also um 1 Proz., würde eine Erniedrigung des Dampfdruckes von $p^0_A = 100$ mm auf $p_A = 84{,}25$ mm, also um 15,77 mm, zur Folge haben. Erniedrigungen der Verdampfungswärmen bewirken in gleicher Weise eine Erhöhung der Dampfdrucke. Eine Erniedrigung der Verdampfungswärme von 10000 auf 9900 cal/Mol würde eine Erhöhung des Dampfdruckes um 18,70 mm bewirken.

Wie weitgehend die Veränderungen der Dampfdrucke infolge von Veränderungen der Verdampfungswärmen sind, sieht man am besten daraus, daß eine gleiche Erniedrigung um 15,77 mm bei unveränderter Verdampfungswärme erst in einer Mischphase mit 15,77 Mol-Proz. eines fremden, chemisch wie physikalisch indifferenten Stoffes eintreten würde. Es ist dies ein Moment, das in der bisherigen Theorie der Lösungen viel zu wenig beachtet wurde.

Die Kinetik führt zu ganz analogen Ergebnissen, denn es ist von kinetischen Gesichtspunkten aus selbstverständlich, daß alle Vergrößerungen der Verdampfungswärmen zusätzliche Erniedrigungen der Dampfdrucke, Verkleinerungen aber entsprechende Erhöhungen bewirken müssen. Quantitative Berechnungen sind auch von kinetischen Gesichtspunkten aus noch nicht angestellt. Man kann also vorläufig nur ganz allgemein sagen, daß bei Veränderungen der zwischenmolekularen Kräfte die Dampfdruckkurven oberhalb oder

unterhalb der Kurven liegen müssen, welchen die Dampfdrucke bei unveränderten Verdampfungswärmen folgen würden, und zwar oberhalb bei Abnahme, unterhalb bei Zunahme der Verdampfungswärmen.

Einfluß der Veränderungen der zwischenmolekularen Kräfte auf die osmotischen Druckunterschiede.

Unter der Voraussetzung, daß die Moleküle in den Phasen der reinen Stoffe und den Mischphasen gleichen zwischenmolekularen Kräften ausgesetzt sind, konnten wir den Molekülen in flüssigen Phasen thermische Drucke zuschreiben, welche ihren Volumkonzentrationen proportional sind und somit den Gasgesetzen genügen. Unter dieser Voraussetzung konnten wir alsdann die osmotischen Überführungsarbeiten als die Volumausdehnungsarbeiten von der, den Phasen der reinen Stoffe zukommenden Volumkonzentration bis zu den in den Mischphasen vorhandenen berechnen. Für den Fall, daß bei der Vermischung Änderungen der zwischenmolekularen Kräfte eintreten, ändern sich die Kräfte, denen die Moleküle unterliegen, und die von ihnen ausgeübten thermischen Drucke sind damit nicht mehr ihren Volumkonzentrationen proportional. Bei der Berechnung der osmotischen Überführungsarbeiten haben wir alsdann zu berücksichtigen, daß mit den Volumausdehnungen zugleich Änderungen der molaren inneren Energien verbunden sind und daß die Änderungen der u-Werte sich auch in den Überführungsarbeiten bemerkbar machen müssen. Die osmotischen Überführungsarbeiten sind, wie übrigens schon H. Jahn[21]) betont hat, gleich den Änderungen der molaren freien Energien zwischen den Phasen der reinen Stoffe und ihren Mischphasen, so daß man, wie es H. Jahn ausdrückt, die osmotischen Druckunterschiede als Druckäquivalente der Unterschiede der molaren freien Energien ansehen kann. Dies aber bedingt, daß die osmotischen Druckunterschiede je nachdem, ob die molaren inneren Energien in den Mischphasen zunehmen oder abnehmen, größer oder kleiner sein müssen als die osmotischen Druckunterschiede, welche bei unveränderten zwischenmolekularen Kräften vorhanden sein würden.

Um eine Nachprüfung der Ergebnisse, zu denen wir in diesem Abschnitt gelangt sind, durchführen zu können, müßten bei Systemen, bei denen die bei der Vermischung auftretenden Wärmetönungen von Änderungen der zwischenmolekularen Kräfte herrühren, die Mischungswärmen in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis gemessen sein und außerdem die Dampfdruckkurven vorliegen. Wenn wir die Literatur nach derartigen Beispielen durchsehen, so finden wir zwar Fälle, welche unverkennbar im wesentlichen den Bedingungen dieses Abschnittes genügen, aber wir müssen zugleich feststellen, daß man einer quantitativen Untersuchung dieser Systeme bisher so wenig Wert beigelegt hat, daß die vorliegenden Daten in keinem Falle zu Berechnungen ausreichen.

Einer der am genauesten untersuchten Fälle ist das System HCN—H_2O. Die bei diesem System von G. Bredig[22]) gemessene p_{HCN}-Kurve ist in Fig. 5 wiedergegeben. Die ebenfalls von

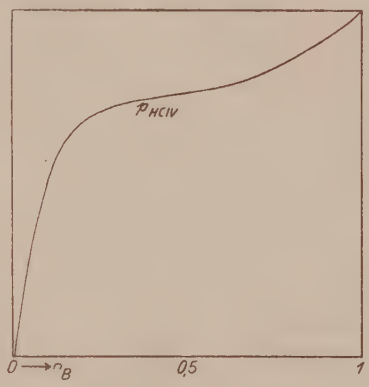


Fig. 5. Teildrucke des HCN im System H_2O—HCN.

Bredig gemessenen Dampfdrucke des H_2O sind seinen eigenen Aussagen nach zu ungenau, um den Verlauf der p_{H_2O}-Kurve mit hinreichender Genauigkeit angeben zu können. Daß man andererseits die p_{H_2O}-Kurve nicht nach der Duhem-Margules'schen Gleichung aus der p_{HCN}-Kurve berechnen kann, wie es Bredig tut, braucht nach meinen Ausführungen über die beschränkte Gültigkeit dieses Gesetzes nicht nochmals begründet zu werden. Um eine Berechnung aus der p_{HCN}-Kurve durchführen zu können, müßte man den Wechselwirkungsmechanismus zwischen den H_2O- und den HCN-Molekülen kennen, und sowohl die genauen Mischungswärmen als auch die Dichteänderungen bekannt sein. Die letzteren sind ebenfalls von Bredig gemessen, aber für die Mischungswärmen liegt nur eine einzige Angabe von Bussy und Buignet[23]) vor, nach der beim

[21]) H. Jahn, Z. physik. Chem. Abt. A **41**, 260 (1902).

[22]) G. Bredig und M. Shirado, Z. Elektrochem. **33**, 209 (1927).

[23]) Bussy und Buignet, Ann. Chim. (4) **33**, 245 (1864).

Mischen von 1 Mol HCN mit 1,5 Molen H_2O eine Temperaturerniedrigung von 9,75° eintritt. Aus dieser starken negativen Wärmetönung kann man schließen, daß es sich bei dem System HCN—H_2O in der Tat um einen Fall handelt, in dem die molaren Verdampfungswärmen abnehmen, aber zu irgendeiner Berechnung reichen die Angaben nicht aus. Aus den sehr verschiedenen Molvolumina der flüssigen Phasen (HCN = 39,02 ccm; H_2O = 18 ccm) kann man im übrigen schließen, daß sich die Moleküle nicht in gleicher Weise beeinflussen werden, und kann hieraus weiter folgern, daß die Dampfdruckkurven der beiden Komponenten keineswegs symmetrisch verlaufen.

Ein ähnliches Beispiel ist das kürzlich von A. Schneider und E. K. Stoll[24]) untersuchte System Al—Zn. Aus dem Verlauf der gemessenen Dampfdruckkurve des Zinks kann man eindeutig feststellen, daß bei diesem System der Verlauf der Dampfdruckkurven im wesentlichen durch eine Erniedrigung der molaren Verdampfungswärmen bedingt ist. Und zwar ergibt sich, daß die Kräfte $K_{Al\leftrightarrow Zn} < K_{Zn\leftrightarrow Zn}$ sein müssen. Auch in diesem Fall konnte nachgewiesen werden, daß die Mischungswärmen negativ sind. Leider sind auch in diesem Fall die gemessenen Mischungswärmen zu ungenau, um als Grundlage von Berechnungen dienen zu können. Immerhin geben die Autoren an, daß die Verdampfungswärme des reinen Zinks von 28,8 Kcal um 0,5 Kcal erniedrigt wird. Eine solche Erniedrigung ist ausreichend, um den Verlauf der Dampfdruckkurven zu erklären. Von M. Kawakami[25]) wurde übrigens für dieses System eine maximale Mischungswärme von — 1,0 Kcal gemessen. Da A. Schneider und E. K. Stoll bei dem System Al—Zn die Dampfdruckkurven des Zn auch bei verschiedenen Temperaturen gemessen haben und hierdurch noch Grundlagen für weitere Berechnungen gegeben sind, werden wir diesen Fall in einer späteren Arbeit noch eingehender behandeln.

Über die Rolle der zwischenmolekularen Kräfte bei der Vermischung zweier Stoffe läßt sich noch folgendes sagen: Wenn die Kräfte $K_{A\leftrightarrow A}$ und $K_{B\leftrightarrow B} \gg K_{A\leftrightarrow B}$ sind, ist eine vollständige Vermischung unmöglich. Die Stoffe werden vielmehr im wesentlichen als getrennte Phasen nebeneinander bestehen bleiben. Es ist dabei zu berücksichtigen, daß man von der Größe der Kräfte $K_{A\leftrightarrow A}$ und $K_{B\leftrightarrow B}$ nicht auf die Größe der Kräfte $K_{A\leftrightarrow B}$ schließen kann. Nur bei chemisch einander ähnlichen Stoffen wird man annehmen können, daß die Kräfte $K_{A\leftrightarrow B}$ zwischen den Kräften $K_{A\leftrightarrow A}$ und $K_{B\leftrightarrow B}$ liegen werden. Bei chemisch einander ähnlichen Stoffen wird man auch, wie schon in Abschnitt III dargelegt, annehmen können, daß die zwischenmolekularen Kräfte der reinen Stoffe mit zunehmendem Molvolumen ihrer flüssigen Phasen abnehmen. Bei derartigen Systemen müssen die Mischungswärmen in Abhängigkeit vom Molenbruch teils positiv, teils negativ sein, so daß die Vermischung bei geeigneten Molenbrüchen ohne Wärmetönung verlaufen würde. Wenn man dem Stoff mit kleinerem Molvolumen geringe Mengen des Stoffes mit größerem Molvolumen hinzufügt, müßte eine Abkühlung eintreten und eine Erwärmung, wenn man dem Stoff mit dem größeren Molvolumen geringe Mengen des anderen hinzufügt.

Man sieht, daß in allen derartigen Fällen zwei Einflüsse im entgegengesetzten Sinne wirken, und daß hierdurch eine Annäherung an den gradlinigen Verlauf der Dampfdruckerniedrigungen zustande kommen kann. Mischungswärmen, welche die Nullinie schneiden, sind in der Literatur mehrfach beschrieben worden[26]), doch sind die Messungen in allen bisher untersuchten Fällen so ungenau, daß man sie nicht zu genaueren Berechnungen verwenden kann. In allen derartigen Fällen werden die Einflüsse der Änderungen der Volumkonzentrationen durch Änderungen der molaren inneren Energien teilweise oder ganz kompensiert. Von einer derartigen Kompensation macht man ganz allgemein Gebrauch bei Bestimmungen von Dampfdruckänderungen durch Siedepunktserhöhungen oder Gefrierpunktserniedrigungen, nur daß in diesen Fällen die Änderung der inneren Energien durch Temperaturänderung erfolgt. Auch die interessanten Versuche von E. Ernst (Z. Physik **109**, 625, 1938), bei denen gezeigt wird, daß man es durch Erhöhung der Temperatur der konzentrierteren Lösung erreichen kann, daß das Lösungsmittel aus der konzentrierteren Lösung in die verdünntere hineinströmt, gehören in dieses Gebiet. Die Volumkonzentration des Lösungsmittels wird durch die höhere Temperatur nicht merklich verändert, wohl aber wird hierdurch eine Verringerung der Verdampfungswärme und damit eine Erhöhung der molaren freien Energie des Lösungsmittels bewirkt, so daß diese in der konzentrierteren, aber wärmeren Lösung größer ist als in der verdünnteren, aber kälteren.

[24]) A. Schneider und E. K. Stoll, Z. Elektrochem. **47**, 527 (1941).

[25]) M. Kawakami, Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. **19**, 521 (1930).

[26]) Siehe z. B. E. Baud, Bull. Soc. Chim. IV **17**, 333 (1915).

Das wesentliche Ergebnis dieses Abschnittes läßt sich wie folgt zusammenfassen: Wenn bei der Vermischung Änderungen der zwischenmolekularen Kräfte eintreten, sind die molaren freien Energien der Komponenten nicht mehr allein von ihren Volumkonzentrationen, sondern auch von ihren veränderten u-Werten abhängig. Man darf somit bei derartigen Systemen das Massenwirkungsgesetz nicht in der Form anwenden, daß man für die molaren freien Energien, oder wie man auch zu sagen pflegt, für die aktiven Mengen, einfach die Volumkonzentrationen einsetzt, sondern man muß berücksichtigen, daß die molaren freien Energien sowohl von den Volumkonzentrationen wie von den veränderten u-Werten abhängen. Wie man die Änderungen, welche die Volumkonzentrationen bei der Vermischung erfahren, nur auf Grund experimenteller Daten ermitteln kann, so kann man auch die Änderungen der u-Werte nur durch Messungen der Mischungswärmen bestimmen, wobei noch zu untersuchen ist, welcher Anteil der Mischungswärmen auf Kosten der Veränderungen der inneren Energien der Komponenten zu setzen ist. Wenn wir jedoch berücksichtigen, in welcher Weise sich die Volumkonzentrationen der Stoffe bei der Vermischung tatsächlich ändern, und welche Änderungen hierbei gleichzeitig die u-Werte erfahren, so kann man die Änderungen der molaren freien Energien exakt berechnen, und unter Einführung der so gewonnenen f-Werte muß dann das Massenwirkungsgesetz selbstverständlich seine Gültigkeit behalten.

VI. Allgemeines über den Verlauf der Dampfdruckkurven.

Wir haben im vorstehenden entwickelt, wie die Änderungen der molaren freien Energien und die Dampfdruckkurven binärer Systeme verlaufen müssen, wenn bei der Vermischung physikalische und chemische Vorgänge ganz bestimmter einfacher Art eintreten. Es ist jedoch nicht wahrscheinlich, daß zwei beliebige Stoffe bei ihrer Vermischung immer einem dieser Musterfälle folgen werden, sondern es ist grundsätzlich anzunehmen, daß alle nur denkbaren physikalischen und chemischen Vorgänge bei jeder einzelnen Vermischung eintreten können. Dabei werden sich die eintretenden physikalischen und chemischen Vorgänge im wesentlichen in die vorstehend behandelten 3 Gruppen einordnen lassen, nämlich in gegenseitige Verdünnungen von Stoffen mit gleichen oder verschiedenen Molvolumina, in chemische Reaktionen und in Änderungen der zwischenmolekularen Kräfte. Wenn man über das Verhalten eines gegebenen Systems begründete Voraussagen machen will, so bleibt kein anderer Weg übrig als zu untersuchen, welche physikalischen und chemischen Vorgänge bei der Vermischung tatsächlich eintreten. Erst wenn man diese Vorarbeit geleistet hat, können Thermodynamik und Kinetik einsetzen und lassen sich die als Folge der festgestellten physikalischen und chemischen Vorgänge ergebenden Änderungen der molaren freien Energien der Komponenten und damit der Verlauf ihrer Dampfdruckkurven berechnen.

Dieser Weg erscheint umständlich. Ich erinnere jedoch daran, daß niemand daran denken würde, über ein gasförmiges System mehrerer Stoffe auf Grund allgemeiner Prinzipien irgendeine Voraussage zu machen, sondern daß man es als selbstverständlich empfindet, daß man zunächst eine genaue Analyse aller stattfindenden Vorgänge vornehmen muß, ehe man irgendwelche Berechnungen anschließen kann. In genau der gleichen Weise muß man auch bei der Behandlung flüssiger Systeme vorgehen. Nach Ermittelung der im einzelnen stattfindenden Vorgänge wird man die eintretenden Änderungen der molaren freien Energien und der Dampfdrucke als eine Überlagerung der verschiedenen Einflüsse darstellen können. So umständlich dieser Weg auch erscheinen mag, so ist er doch der einzige, der überhaupt zum Ziel führen kann. Bei den bisher vorliegenden theoretischen Behandlungen der Zweistoffsysteme hat man sich vielfach allzu sehr von dem Gedanken leiten lassen, daß die Dampfdruckerniedrigung ein direktes Maß der Zahl der vorhandenen Fremdmoleküle seien und daß Reaktionen mit dem Lösungsmittel sowie Änderungen der zwischenmolekularen Kräfte wenigstens im Gebiet sehr verdünnter Lösungen keinen Einfluß auf die freie Energie des Lösungsmittels und damit auf die Dampfdruckkurven haben könnten[27]). Von diesen Ansichten muß man sich freimachen und im Auge behalten, daß die Dampfdruckerniedrigungen ein Maß der Veränderungen der molaren freien Energien des Lösungsmittels sind, welche eintreten, wenn bei der Vermischung zwischen den beiden Komponenten irgendwelche Vorgänge physikalischer oder chemischer Art erfolgen. Und man muß weiter stets daran denken, daß man theoretische Folgerungen über das Verhalten von Zweistoffsystemen erst ziehen kann, wenn auf dem Wege des Experiments festgestellt ist, was für Vorgänge bei der Vermischung eintreten.

[27]) A. J. Staverman und J. H. van Santen, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **60**, 76 (1941).

Zusammenfassung.

Die Thermodynamik wie die Kinetik können über die bei der Vermischung zweier beliebiger Stoffe eintretenden Änderungen der freien Energie des Gesamtsystems wie über die Änderungen der molaren freien Energien der Komponenten und damit ihrer Dampfdrucke nur dann Aussagen machen, wenn zuvor die bei der Vermischung eintretenden physikalischen und chemischen Vorgänge experimentell erforscht sind und wenn man festgestellt hat, in welcher Weise die einzelnen Vorgänge die molaren freien Energien usw. beeinflussen.

Die freie Energie eines Zweistoffsystems vor der Vermischung entspricht der Gleichung:

$$F^0 = n_1 f^0_A + n_2 f^0_B = n_1 (u^0_A + Pv^0_A - Ts^0_A) + n_2 (u^0_B + Pv^0_B - Ts^0_B).$$

Was für Änderungen bei der Vermischung eintreten, läßt sich nicht vorhersagen. Es ist jedoch selbstverständlich, daß alle Veränderungen der einzelnen Glieder dieser Gleichung auch Veränderungen sowohl der F- wie der f-Werte bewirken müssen. In der vorliegenden Arbeit ist systematisch untersucht, in welcher Weise der Eintritt bestimmter physikalischer oder chemischer Vorgänge die F-Werte des Gesamtsystems und die molaren f-Werte der Komponenten verändert.

Zunächst folgt ganz allgemein, daß ein hinzugefügter zweiter Stoff die molare freie Energie des ersten Stoffes nicht durch seine bloße Gegenwart verändern kann, sondern nur dadurch, daß die beiden Stoffe bei ihrer Vermischung spezielle, für das gegebene Stoffpaar jeweils charakteristische physikalische und chemische Wechselwirkungen aufeinander ausüben, welche ihrerseits die f-Werte der Komponenten beeinflussen. Entgegengesetzt der weit verbreiteten Ansicht sind die Dampfdruckerniedrigungen daher keine Maße für die Molzahlen des hinzugefügten Stoffes, sondern Maße für die speziellen Vorgänge, welche bei der Vermischung eintreten. Auch die ebenfalls weit verbreitete Ansicht, daß bei zunehmender Verdünnung bei jedem gegebenen System eine Annäherung an das Raoult'sche Gesetz eintreten müßte, trifft nicht allgemein, sondern nur in den besonderen Fällen zu, in denen diese Vorgänge eine solche Annäherung bewirken.

Die bei der Vermischung eintretenden physikalischen und chemischen Vorgänge lassen sich im wesentlichen in drei Gruppen einordnen:

a) Gegenseitige Verdünnung.
b) Eintritt von chemischen Reaktionen zwischen den Komponenten.
c) Änderungen der zwischenmolekularen Kräfte oder der molaren inneren Energien.

Wenn Vorgänge der Gruppe c) nicht eintreten, so hängen die f-Werte und damit die Dampfdrucke der Komponenten allein von ihren Volumkonzentrationen ab. Dies Ergebnis bedeutet, daß in allen derartigen Mischungen das Massenwirkungsgesetz und der Verteilungssatz im ganzen Mischungsgebiet und für beide Komponenten gültig ist. Änderungen der Volumkonzentrationen der Komponenten können durch drei verschiedene Arten von Vorgängen verursacht werden, die wiederum verschiedene Änderungen der f-Werte zur Folge haben:

1. Durch gegenseitige Verdünnung zweier Stoffe mit gleichen Molvolumina. Alsdann ergeben sich die folgenden Beziehungen, die wir jeweils nur für die eine Komponente hinschreiben wollen:

$$\Delta f_A = \int p_A \, dv = -RT \ln n_A \quad (13)$$

$$p_A = n_A p^0_A. \quad (16)$$

In diesen und ausschließlich nur in diesen Fällen verlaufen die Dampfdruckkurven gradlinig im ganzen Mischungsgebiet.

2. Durch gegenseitige Verdünnung zweier Stoffe mit verschiedenen Molvolumina:

$$\Delta f_A = -RT \ln \frac{n_1 v^0_A}{n_1 v^0_A + n_2 v^0_B} \quad (23)$$

$$p_A = \frac{n_1 v^0_A}{n_1 v^0_A + n_2 v^0_B} \cdot p^0_A. \quad (25)$$

Die Dampfdruckkurve der Komponente mit dem größeren Molvolumen liegt oberhalb, die Dampfdruckkurve der Komponente mit dem kleineren Molvolumen unterhalb der Raoult'schen Geraden.

3. Durch chemische Reaktion zwischen den Komponenten. Die Änderungen der Volumkonzentrationen werden in diesem Falle sowohl durch gegenseitige Verdünnung, als auch durch die eintretende Reaktion bewirkt, durch welche eine vom Mischungsverhältnis abhängige Anzahl der Moleküle der beiden Komponenten verbraucht wird:

$$\Delta f_A = -RT \ln \frac{n_A - n_3}{1 - n_3} \quad (33)$$

$$p_A = \frac{n_A - n_3}{1 - n_3} \cdot p_A^0. \quad (34)$$

Wenn bei der Vermischung auch Vorgänge der Rubrik c), d. h. Änderungen der zwischenmolekularen Kräfte eintreten, so hängen die f-Werte nicht nur von den Volumkonzentrationen, sondern gleichzeitig von den veränderten u-Werten ab. Ganz allgemein ergibt sich hieraus: Für den Fall $K_{A\leftrightarrow A} > K_{A\leftrightarrow B} < K_{B\leftrightarrow B}$ liegen die Dampfdruckkurven der beiden Komponenten oberhalb der Kurven, die sich ergeben würden,

wenn die f-Werte nur von den Volumkonzentrationen allein abhängig wären; im Falle

$$K_{A\leftrightarrow A} < K_{A\leftrightarrow B} > K_{B\leftrightarrow B}$$

jedoch unterhalb dieser Kurven. Quantitative Berechnungen lassen sich noch nicht durchführen, da bisher noch keine Vorstellungen darüber entwickelt sind, in welcher Weise sich die zwischenmolekularen Kräfte ändern.

Der bei der Vermischung eintretende Wechselwirkungsmechanismus bestimmt die Änderungen der f-Werte beider Komponenten und damit den Verlauf ihrer Dampfdruckkurven. Der Zusammenhang zwischen den beiden Dampfdruckkurven muß daher stets den Wechselwirkungsmechanismus enthalten. Nur in dem Sonderfall, daß der Wechselwirkungsmechanismus in einer gegenseitigen Verdünnung zweier Stoffe mit gleichen Molvolumina besteht, ist der Zusammenhang zwischen den beiden, in diesem Fall gradlinig verlaufenden Teildruckkurven durch das Duhem-Margules'sche Gesetz gegeben.

Die Gleichungen der Dampfdruckkurven, der relativen Dampfdruckerniedrigungen und der Verteilungen zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase stellen keine voneinander unabhängigen Gesetze dar, sondern sind nur verschiedene Formulierungen des jeweiligen Zusammenhanges zwischen den Dampfdrucken und dem Mischungsverhältnis der flüssigen Mischphasen.

Die osmotischen Druckunterschiede zwischen den flüssigen Phasen der reinen Stoffe sind ebenso wie die Dampfdruckunterschiede eindeutig durch die Δf-Werte gegeben. Eine anschauliche Deutung der osmotischen Druckunterschiede gewinnt man, wenn man den Molekülen in flüssigen Phasen thermische Drucke zuordnet, die definiert sind durch die Gesamtbewegungsgrößen, die in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit einer im Inneren der flüssigen Phasen gedachten idealen Ebene getragen werden. Diese thermischen Drucke sind unter der Voraussetzung unveränderter zwischenmolekularer Kräfte den Volumkonzentrationen der Stoffe proportional, so daß wir für die thermischen Drucke Gleichungen erhalten, die denen der Dampfdrucke ganz analog sind:

$$P_{A\,(th.)} = n_A \cdot P^0_{A\,(th.)} \tag{12}$$

$$P_{A\,(th.)} = \frac{n_1 v^0_A}{n_1 v^0_A + n_2 v^0_B} \cdot P^0_{A\,(th.)} \tag{22}$$

$$P_{A\,(th.)} = \frac{n_A - n_3}{1 - n_3} \cdot P^0_{A\,(th.)}. \tag{36}$$

Die osmotischen Druckunterschiede sind gleich den Differenzen der von den Komponenten in den Phasen der reinen Stoffe und ihren Mischphasen ausgeübten thermischen Drucke. Die Stoffe strömen mit einem durch diese Druckdifferenzen gegebenen Druckgefälle aus den reinen Phasen in die Mischphasen.

Wenn bei der Vermischung noch Änderungen der zwischenmolekularen Kräfte erfolgen, so daß die f-Werte auch noch von den Änderungen der u-Werte abhängig sind, so muß dieser Einfluß auch bei den thermischen Drucken und den osmotischen Druckunterschieden berücksichtigt werden.

* * *

Zum Schluß möchte ich noch betonen, daß sich die vorstehenden Ausführungen ausschließlich auf homogene Systeme beziehen. Bei kolloiden Systemen sind die thermodynamischen wie die kinetischen Beziehungen wesentlich andere, und ich will versuchen in einer späteren Arbeit darzulegen, zu was für Folgerungen man für kolloide Systeme zu gelangen vermag.

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Sofia.

Der disperse Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung, VII.

Von D. Balarew).* (Eingegangen am 8. Januar 1942)

Die Löslichkeit des Gipses.

Der Aufsatz dieser Reihe hat einen zusammenfassenden Charakter, da in ihm einige Ergebnisse von vier in einer anderen Zeitschrift veröffentlichten Arbeiten[1]) über die Löslichkeit des Gipses kurz dargestellt sind, die meine Annahme über die thermodynamischen Grundlagen meiner Theorie aufs neue bestätigen.

Zusammen mit N. Kolarow konnte ich folgendes feststellen:

1. Falls der Kristall blöckchenweise aufwächst und falls diese Art und Weise des Aufwachsens thermodynamische Grundlagen hat, so müßte bei einem besonders langsamen Aufwachsen der natürlichen, ältesten Gipskristalle, wie auch ein

*) Deutsch bearbeitet von K. Hoffmann (Leipzig).

[1]) D. Balarew und N. Kolarow, Z. Kristallogr. Abt. A **100**, 467 (1938); **101**, 156 (1939); **103**, 186 (1941); noch eine Arbeit im Druck.

solcher, der genügend langsam im Laboratorium aufgewachsen ist, nicht eine einzige Löslichkeit, wie man bis jetzt annimmt, sondern zwei Löslichkeiten aufweisen — eine von oben, beim Aufwachsen und eine von unten, beim Auflösen. Die Übersättigung und die Untersättigung der Mutterlauge sind in diesem Falle notwendig, damit die Stabilität der Elementarkriställchen, d. h. die energetische Gleichgewichtsschwelle des Verwachsungskonglomerates überschritten wird.

Je frischer die aufwachsenden bzw. sich auflösenden Gipskristalle sind, desto kleiner muß der in Frage kommende Unterschied sein.

Tatsächlich haben unsere Versuche gezeigt, daß ein genügend alter Gipskristall einen Unterschied in der oberen und unteren Löslichkeit aufweist, der bis zu 2 Proz. vom Gipsgehalt in der Lösung erreichen kann.

Je frischer die aufwachsenden bzw. sich auflösenden Gipskristalle sind, desto kleiner ist im allgemeinen der Unterschied zwischen der oberen und unteren Löslichkeit, wobei bei genügend frischen Kristallen die beiden Löslichkeiten zusammenfallen.

Die bis jetzt beobachteten zusammenfallenden Löslichkeiten des Gipses und überhaupt verschiedener Kristallsysteme beim Aufwachsen und Auflösen kommen daher, daß man in allen diesen Fällen mit Kristallsystemen, die frisch dargestellt, verletzt oder mit anderen festen Systemen in Berührung waren usw., gearbeitet hat.

K. Spangenberg[1a]) hat diese unsere Ergebnisse bestätigt, nämlich durch ähnliche Untersuchungen über NaCl-Kristalle. Dieser Forscher versucht unsere Ergebnisse vom Standpunkte der Kossel'schen Theorie zu erklären. Nach einem kurzen Streit aber hat es sich gezeigt, daß die Erklärungen von Spangenberg unbefriedigend sind.

2. Falls die Gipskristalle blöckchenweise unter Entstehung von Verwachsungskonglomeraten aufwachsen, so muß unter bestimmten Bedingungen bei bewegten Systemen eine Abhängigkeit der Löslichkeit von der Richtung der Umdrehung der Mutterlauge beobachtet werden.

Auf der Oberfläche des z. B. natürlichen Gipskristalles werden sich Kristallkeime bilden, die zuerst kleiner und unorientiert sind und allmählich beim fortschreitenden Aufwachsen sich immer besser in bezug auf den Grundkristall orientieren. Die Möglichkeit des letzteren Vorganges der besseren Orientierung wurde von mir neuerdings besonders sicher experimentell bestätigt[2]).

[1a]) K. Spangenberg, Z. Kristallogr. Abt. A **102**, 245 (1940).

Bei beständigem Umdrehen in derselben Richtung werden die aufwachsenden Kriställchen an einer bestimmten Stelle nur in einer Richtung, z. B. Fig. 1a, fixiert. Bei Vergrößerung der Übersättigung werden diese Kriställchen sich ihrer maximalen Größe nähern. Die Stellen der so entstandenen Kriställchen werden stark von der Umdrehungsrichtung abhängen, da dann die Bewegung der Mutterlauge an bestimmten Stellen des großen Gipskristall mit mosaikartiger Oberfläche Wirbel bzw. Störungen verursacht, die analog mechanischen Wirkungen, z. B. Reiben, den Verlauf der Kristallkeimbildung beeinflussen werden.

Fig. 1

Bei Veränderung der Umdrehungsrichtung (z. B. Fig. 1b) werden Wirbel bzw. Störungen an anderer Stelle der mosaikartig gebauten Oberfläche entstehen, unter anderen darum, da auf den bereits formierten Elementarkriställchen ein Druck nicht „von oben", wie das bei ihrer Formierung der Fall ist (siehe Fig. 2a), sondern „von unten" (Fig. 2b) ausgeübt wird. Die Veränderung der

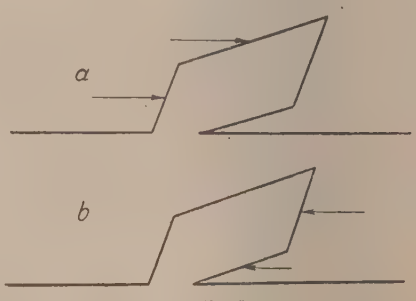


Fig. 2

Richtung des Druckes wird auch eine Veränderung der festen Bindungen der entsprechenden Elementarkriställchen verursachen, dadurch dank der Übertragung einen Übergang der „stabilen" Verwachsung in „metastabile" und dementsprechend eine Vergrößerung der Löslichkeit der verwachsenen Elementarkriställchen. Da aber die letztere, die maximale Löslichkeit der aufwachsenden Kriställchen in dem Falle nicht vollkommen erreicht ist, so wird in der Tat keine Auflösung stattfinden.

[2]) D. Balarew, Kolloid-Beih. **53**, 377 (1941).

Bei Veränderung der Umdrehungsrichtung muß also in diesem Falle eine Verminderung der oberen Löslichkeit beobachtet werden, nämlich infolge der Entstehung von neuen Kristallkeimen auf der Oberfläche des großen Gipskristalles.

Tatsächlich ist eine solche Verminderung der oberen Löslichkeit beim Umkehren der Bewegung der Mutterlauge von uns experimentell sichergestellt worden.

Beim Auflösen erreichen die auf der Oberfläche des großen Gipskristalls formierten Elementarkriställchen ihre minimalen Dimensionen entsprechend der Höhe des Druckes, bestimmt von der Rotationsbewegung der Mutterlauge und dem Winkel, den sie mit dem Grundkristall bilden. Bei Veränderung der Umdrehungsrichtung entsteht statt ein Druck von oben ein Druck von unten und infolgedessen ein Übergang der noch existenzfähigen Elementarkriställchen mit ihren minimalen Dimensionen in solche, die nicht mehr existenzfähig sind, d. h., die sich besonders leicht loslösen oder noch weiter auflösen. Die Löslichkeit des Gipses muß sich in solchen Fällen vergrößern.

Tatsächlich ließ sich auch diese Folgerung meiner Vorstellung über das Gleichgewicht zwischen dem Kristall und seiner Umgebung experimentell beweisen.

3. Falls man nicht von einer bestimmten Löslichkeit des Gipses sprechen kann, da diese Löslichkeit von dem Bau und der Stabilität des Kristallsystems als Verwachsungskonglomerat im oben beschriebenen Sinne abhängt, so kann man erwarten, daß unter bestimmten Bedingungen die obere Löslichkeit unter der unteren Löslichkeit liegen kann.

Auch diese auf den ersten Blick vom klassischen Standpunkt aus unwahrscheinliche Folgerung meiner Theorie wurde experimentell bestätigt.

Übrigens stellen die Ergebnisse unserer Untersuchungen über die Löslichkeit des Gipses die siebenten, von mir gefundenen Beweise meiner Behauptung, daß der disperse Bau der festen Systeme thermodynamische Grundlagen hat, dar.

Die Frage nach den aktiven Stellen.

Experimentell bearbeitet mit P. Pawlow.

Das Problem der aktiven Stellen erhält vom Standpunkte meiner Theorie aus eine neue Erklärung.

In einem Realkristallsystem können tatsächlich echte Fehler existieren, aber sie lassen sich irreversibel korrigieren und verschwinden bei kurzem Erhitzen, wie die röntgenographischen Untersuchungen zeigen.

Nach meiner Theorie stellt jedes Realkristallsystem ein Verwachsungskonglomerat dar, dessen äußere und innere Oberfläche und überhaupt die oberflächlich liegenden Bestandteile[3]) inhomogen gebaut und inhomogen verunreinigt sind. Man darf übrigens nicht von einer bestimmten katalytischen Wirksamkeit eines Kristallsystems, sondern von einer Summe von verschiedenen, ineinander übergehenden katalytischen Wirksamkeiten der verschiedenen Stellen der Kristallsysteme sprechen, da die verschiedenen Teile der festen Bindungen, der Kanten, der verschiedenen, von den Ecken und Kanten entfernten Teile der Oberflächen usw., d. h. die verschiedenen Stellen der oberflächlich liegenden Bestandteile der Realkristallsysteme, verschieden gebaut und verschieden verunreinigt sind und also sich wie etwas verschiedene Stoffe verhalten.

Bei Veränderung der Dispersität der Realkristallsysteme finden nicht nur Veränderungen der gesamten inneren und äußeren Oberflächen, sondern auch Veränderungen im Bau und in der Zusammensetzung der letzteren statt.

Falls diese meine Annahme richtig wäre und falls der disperse Bau der festen Systeme thermodynamische Grundlagen hätte, so müßten die höher und niedriger, aber nicht zu hoch und zu lange erhitzten Kristall-Katalysatoren umkehrbar ihre katalytische Wirkung verändern.

Es wurde zuerst mit Braunstein gearbeitet, dargestellt durch Entwässerung und Erhitzung von $Mn(NO_3)_2Aq$ in einer Umgebung von Sauerstoff zuerst bei 300° und dann eine Stunde lang bei 490°.

Eine Menge (3 g) des auf die beschriebene Weise dargestellten Braunsteins wurde z. B. zuerst vier Stunden lang auf 450° erhitzt. Nach Probeentnahme (0,5 g) für den Versuch wurde der Rest 22 Stunden lang auf 350° erhitzt. Nach Entnahme einer zweiten Probe (0,5 g) für den zweiten Versuch wurde der Rest zwei Stunden lang auf 450° und dann 24 Stunden lang auf 350° erhitzt und Proben für den dritten und vierten Versuch genommen.

Das Abwiegen der Proben erfolgte in gleichen, kleinen Filterpapieren, wie sie für die quantitative Analyse Verwendung finden.

125 ccm einer 0,5proz. H_2O_2-Lösung wurden in einen geschüttelten Kolben eingefüllt und in den letzteren die Filterpapiere mit der entsprechenden Probe eingebracht und der entwickelte Sauerstoff in einem Eudiometer aufgefangen.

[3]) D. Balarew, Kolloid-Beih. **51**, 127 (1940).

Einige Versuche haben gezeigt, daß die katalytische Wirksamkeit des MnO_2 davon abhängt, ob der Katalysator auf einmal oder allmählich bis zur gewählten Temperatur erhitzt wurde, wie das aus den in Fig. 3 graphisch dargestellten Ergeb-

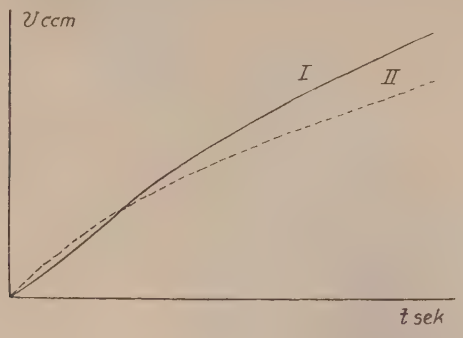


Fig. 3

nissen zu ersehen ist. In der Figur ist auf der Abszisse die Zeit in Sekunden aufgetragen, als Ordinate das Volumen des entwickelten Sauerstoffes in ccm. Die Kurve I bezieht sich auf das Präparat , das allmählich — während einer Zeitdauer von 30 Minuten — bis auf 450° erhitzt wurde, die Kurve II auf dasselbe Präparat, das auf einmal bis zur gleichen Temperatur erhitzt wurde. Darum wurden bei allen unseren in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen die Präparate für jede Serie von 4 Versuchen auf ein und dieselbe Weise erhitzt.

Um die Ergebnisse einer jeden Serie von 4 Versuchen in allen Beziehungen vergleichen zu können, wurde jeder derselben auch bei sonst möglichst gleichen Bedingungen ausgeführt: gleiches Volumen und Konzentration der H_2O_2-Lösung, konstante Temperatur des ganzen Systems, gleiche Schüttelgeschwindigkeit des Kolbens, in dem die H_2O_2-Lösung zerfällt, und immer schnelles Abkühlen der erhitzten Katalysatormasse — durch Eintauchen der Pt-Gefäße in kaltes Wasser.

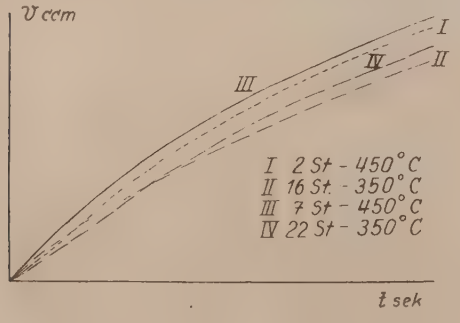


Fig. 4

In Fig. 4 sind als Beispiele die Ergebnisse einer Serie unserer Versuche graphisch dargestellt. Aus diesen Ergebnissen und allen anderen, die hier nicht dargestellt sind, ersieht man, daß die katalytische Wirksamkeit des MnO_2 auf die H_2O_2-Lösung sich bei der höheren und niedrigeren Erhitzung umkehrbar verändert.

Bei allen unseren Versuchen mit Braunstein ist der Zerfallsprozeß des H_2O_2 während der ersten 4—5 Minuten aber noch nicht in der gekennzeichneten Weise definiert, wie das aus den in Fig. 4 als Beispiel angegebenen Kurven auch zu ersehen ist.

Die reversible Veränderlichkeit der katalytischen Wirksamkeit eines Katalysators stellt den achten Beweis dafür dar, daß der disperse Bau der festen Systeme thermodynamische Grundlagen hat.

Im Zusammenhang mit der in Frage kommenden Katalyse wurden noch vorläufige Versuche mit folgendem Gedanken ausgeführt.

Bei allen unseren Versuchen mit MnO_2 hat sich gezeigt, daß das kürzere Zeit auf höhere Temperatur erhitzte MnO_2 stärker katalytisch auf den H_2O_2-Zerfall einwirkt als das niedriger erhitzte. Eine mögliche Erklärung dieser Tatsache vom Standpunkte meiner Theorie aus könnte folgende sein:

Ein für gewöhnliche Temperatur genügend alter Katalysator, z. B. Pt-Schwamm, muß seine katalytische Wirkung verringern, da alle Stellen der oberflächlich liegenden Bestandteile des Systems — für gegebene Dimensionen der Elementarkriställchen — ins „Gleichgewicht" gekommen sind und also in ihnen kein Prozeß mehr verlaufen kann oder verläuft. Falls man diesen Platinschwamm einige Male auf eine höhere und einige Male auf eine niedrigere Temperatur erhitzt, so muß eine Veränderung zuerst in den oberflächlich liegenden Bestandteilen des Systems, begleitet von einer Wärmeaufnahme bzw. Wärmeabgabe, beginnen, damit durch diese Veränderungen sich diese Bestandteile dem den neuen Bedingungen entsprechenden „Gleichgewichtszustande" annähern.

Falls die Abweichung vom „Gleichgewichtszustande" der oberflächlich liegenden Bestandteile eines Katalysators die Ursache der Veränderung der katalytischen Wirksamkeit in diesem Falle ist, so könnte tatsächlich ein alter Platinschwamm seine katalytische Wirkung praktisch verloren haben.

Und in der Tat katalysiert ein Pt-Schwamm-Präparat, das ca. 35 Jahre alt war, den Zerfall einer 3proz. H_2O_2-Lösung in der ersten Zeit fast überhaupt nicht. Wenn man aber den Schwamm

z. B. eine Minute lang auf 350° erhitzt, so zersetzt das Präparat dieselbe Lösung mit einer mehr als 100mal größeren Geschwindigkeit.

Bei verschieden hohem und entsprechend langem Erhitzen desselben Platinschwamms verändert er seine katalytische Wirkung auf 2proz. H_2O_2-Lösung auch umkehrbar in der Weise, wie das aus den in Fig. 5 dargestellten Ergebnissen zu ersehen ist.

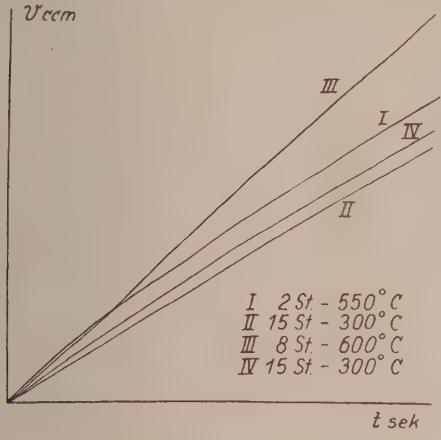


Fig. 5

Auch in diesem Falle wird der höher erhitzte Pt-Schwamm eine stärkere katalytische Wirkung hervorrufen.

Nun erhebt sich die Frage: wie groß ist die Energiemenge, die beim Umwandeln eines höher (z. B. auf 200°) erhitzten Realkristallsytems im Vergleich zu dem niedriger erhitzten in Freiheit gesetzt wird.

Meine Untersuchungen über die Veränderung des Energieinhalts eines höher und eines niedriger (Unterschied 200°) erhitzten Realkristallsystems[4]) haben gezeigt, daß diese Veränderung sehr gering ist, ca. 1—2 Proz. von der Verdampfungswärme des Kristallsystems. Das ist aber die Energieänderung, die auf das gesamte Kristallsystem berechnet ist. Falls man in Betracht zieht, daß sich dabei hauptsächlich nur die Energie der oberflächlich liegenden Bestandteile der Realkristallsysteme verändert — die Dimensionen der Elementarkriställchen bleiben fast die gleichen — wobei die oberflächlich liegenden Bestandteile bei einem nicht zu hochdispersen System nur einen geringen Teil des ganzen Kristallsystems (z. B. 1 Proz.) darstellen, so ist es klar, daß der Energieinhalt der verschiedenen oberflächlich liegenden Bestandteile eines Realkristallsystems — besonders mit Rücksicht auf die festen Bindungen, die Ecken und die Kanten — für ein um weitere 200° erhitztes Kristallsystem von der Größenordnung der Verdampfungswärme des Kristallsystems sein kann.

Es ist also die Verschiedenheit in dem Energiegehalt der oberflächlich liegenden Bestandteile der bei verschiedener Temperatur (für einen Unterschied von 200°) „stabilen" Realkristallsysteme genügend groß.

Sicher existieren zwei Grenzfälle der Beeinflussung des größeren Energiegehaltes der oberflächlich liegenden Bestandteile des Kristallsystems auf die katalytische Wirksamkeit — in einem wirkt diese Energie als solche, d. h. nur als Ursache bestimmter Zustände des Katalysators, in anderen Grenzfällen werden bei allmählichem Übergehen eines unter gegebenen Bedingungen „metastabilen" Kristallsystemen in ein „stabiles" gewisse Beträge dieser Energie frei, die die zu „katalysierenden" Moleküle aktivieren.

Die große Veränderung der Energie der oberflächlich liegenden Bestandteile der Realkristallsysteme bei entsprechendem Erhitzen wird auch die Veränderung des chemischen Verhaltens dieser Systeme beeinflussen, da nämlich ein chemischer Vorgang, an dem ein Kristallsystem teilnimmt, unbedingt von den oberflächlich liegenden Teilen, die auch in chemischer Beziehung strukturempfindlich sind, ausgeht.

Zusammenfassung.

Es wurden zwei neue Beweise für meine Annahme, daß der disperse Bau der festen Systeme thermodynamische Grundlagen hat, gezeigt, nämlich die Ergebnisse über die Löslichkeit des Gipses bzw. der Salzkristallsysteme und die Ergebnisse über die Umkehrbarkeit der katalytischen Wirksamkeit der verschieden hoch erhitzten Katalysatoren.

Das sind der siebente und achte der von mir gefundenen Beweise des Grundgedankens meiner Theorie über den Bau der Realkristallsysteme.

Es wird dabei in großen Zügen die Richtung und die Ausgangsannahme der Untersuchungen gezeigt, durch welche das Problem der Regenerierung und die Vergrößerung der katalytischen Wirksamkeit eines festen Katalysators in Zukunft entwickelt werden kann.

[4]) D. Balarew und N. Kolarow, Kolloid-Z. 88, 288 (1939).

Aus dem Laboratorium für biologische Physik der Universität in Bukarest.

Zur Kenntnis des Membrangleichgewichtes.

*Von N. Barbulescu (Bukarest, Rumänien).**)

(Eingegangen am 16. Januar 1942)

I. Der Membranfaktor und das Verdrängungsgesetz.

Das Membrangleichgewicht, welches zuerst von Wi. Ostwald[1]) erkannt und durch Donnan[2]) mathematisch präzisiert wurde, hat zu einer Reihe interessanter experimenteller Arbeiten Anlaß gegeben. Durch chemische Analyse und elektrochemische Messungen wurde eine annehmbare, wenn auch nicht ausgezeichnete Bestätigung der von Donnan aufgestellten mathematischen Theorie erhalten. Aber der feinere Mechanismus dieses Effektes ist vollständig unbekannt geblieben. Wir wissen nichts vom Spiel der osmotischen Kräfte, welche die ungleiche Verteilung des diffusiblen Elektrolyten bewirken. Ebenso ist die physikalische Bedeutung der Membran allen Autoren entgangen. Aus diesem Grunde haben wir die Absicht, in dieser Arbeit zu zeigen, daß die gegenwärtige Theorie des Donnan-Gleichgewichtes verbessert werden muß und Rücksicht auf einen Faktor genommen werden muß, der die Bedeutung der Membran charakterisiert.

Betrachten wir zunächst die übliche kinetische Darstellung[3]), durch welche man zur Aufstellung der Donnan'schen Gleichung gelangt. Eine Membran trennt zwei Elektrolytlösungen, deren Ionen mit Ausnahme eines einzigen leicht diffundieren können. Die Überführungsgeschwindigkeit v der diffusiblen Ionen A und B hängt von der Häufigkeit ihrer Stöße auf die Membran ab. Diese Häufigkeit ist wiederum vom Produkt ihrer Konzentrationen c_A und c_B abhängig. Daraus ergibt sich:

$$v_1 = k(c_A \cdot c_B)_{\mathrm{I}}$$
$$v_2 = k(c_A \cdot c_B)_{\mathrm{II}}.$$

Da im Gleichgewichtszustande $v_1 = v_2$, ist daher:

$$(c_A \cdot c_B)_{\mathrm{I}} = (c_A \cdot c_B)_{\mathrm{II}}.$$

Diese Überlegungen sind jedoch nicht völlig jeder Kritik unzugänglich. Hier ist vorausgesetzt, daß der Geschwindigkeitskoeffizient k den gleichen Wert auf beiden Seiten der Membran besitzt. Dies wäre denn auch der Fall, wenn die physikalischen Bedingungen in den beiden Abteilungen des Donnan'schen Systems identisch wären. Die Anwesenheit des nicht diffusiblen Ions bringt aber eine Diskontinuität in das System, welche uns gestattet, die Behauptung aufzustellen, daß der Koeffizient k in den beiden Abteilungen ein anderer ist. Diese Hypothese, daß $K_1 \neq K_2$, wird auch durch andere Erfahrungen gestützt. Man weiß in der Tat, daß die Anwesenheit eines einzigen gelösten Stoffes die Geschwindigkeit chemischer und physikalischer Umwandlungen ändert. Bei chemischen Reaktionen wird durch Zusatz indifferenter, löslicher Substanzen der Koeffizient k der Reaktionsgeschwindigkeit merklich geändert. Ebenso hat Flusin[4]) gefunden, daß der Quellungskoeffizient eines Lösungsmittels durch die Anwesenheit gelöster Stoffe verringert wird. Dieses Ergebnis verrät uns also die Verlangsamung der physikalischen Reaktion, d. h. eine Verkleinerung des Koeffizienten k. Im Donnan-Gleichgewicht muß daher k_1 kleiner als k_2 sein oder anders ausgedrückt, die Wirkung des nicht diffusiblen Elektrolyten besteht darin, den Koeffizienten der Durchgangsgeschwindigkeit durch die Membran K zu verkleinern. Es muß daher, wenn durch die trennende Membran eine physikalische Diskontinuität bewirkt wird, das Gleichgewichtsgesetz in folgender Form geschrieben werden:

$$K_1(c_A \cdot c_B)_{\mathrm{I}} = K_2(c_A \cdot c_B)_{\mathrm{II}}$$

oder:

$$\frac{(c_A \cdot c_B)_{\mathrm{II}}}{(c_A \cdot c_B)_{\mathrm{I}}} = \frac{K_1}{K_2} = K.$$

Es besteht also zwischen den Konzentrationsprodukten der diffusiblen Ionen, die sich auf beiden Seiten der Membran befinden, ein konstantes Verhältnis K. Für diesen Faktor K schlagen wir die Bezeichnung Membranfaktor vor. Dieser ist stets eine positive Größe, die kleiner als 1 ist.

Um dieses Gesetz experimentell zu belegen, beziehen wir uns auf die Untersuchungen von Ryotaro Azuma und Naoto Kameyama[5]). Diese untersuchten die Verteilung von NaCl durch eine Kollodiummembran, wobei in der einen Abteilung des Systems Kongorot gelöst war.

*) Übersetzt von I. Matula (Wien).

[1]) Wi. Ostwald, Z. physik. Chem. **6**, 71 (1890).

[2]) F. G. Donnan, Z. Elektrochem. **17**, 572 (1911).

[3]) I. A. Wilson, The Chemistry of Leather Manufacture (New York 1923).

[4]) Flusin, Du rôle chimique de la membrane dans les phénomènes osmotiques. Thèse (Paris 1907).

[5]) R. Azuma und N. Kameyama, Philos. Mag. **50**, 1264 (1925).

Das schließlich erreichte Gleichgewicht entsprach folgendem Schema:

R^-	Na^+	Na^+	Cl^-
c_1	$c_1 + x$	$c_2 - x$	$c_2 - x$
Cl^-			
x			

Wenn die durch die Membran getrennten Lösungen das gleiche Volumen besitzen, so gilt nach dem oben gefundenen Gesetz die Beziehung:

$$K = \frac{(c_2 - x)^2}{(c_1 + x)x} \text{ bzw. } x^2(1-K) - x(Kc_1 + 2c_2) + c_2^2 = 0.$$

Dies ist die wahre Bedingung für das Membrangleichgewicht. Die Theorie von Donnan ist nur in erster Annäherung gültig, und sie geht aus unserer hervor, wenn $K = 1$ gesetzt wird. Wir können übrigens die Annäherung in der Donnan'schen Theorie verbessern, wenn wir den Membranfaktor K als nur wenig verschieden von 1 betrachten. Dann kann das erste Glied der voranstehenden Gleichung vernachlässigt werden, und es ergibt sich:

$$x = \frac{c_2^2}{Kc_1 + 2c_2}, \qquad (1)$$

eine Formel, die verschieden von jener Donnan's ist, da in ihr der Membranfaktor auftritt. Dieser Ausdruck ist auch unter der Form:

$$\frac{c_2 - x}{x} = 1 + K\frac{c_1}{c_2}$$

einer experimentellen Bestätigung zugänglich.

Die experimentellen Daten von Azuma und Kameyama enthalten nicht die Konzentration c_2. Unter der Annahme, daß der Endzustand des Gleichgewichtes unabhängig von den Anfangsbedingungen ist, haben wir c_2 errechnet, indem wir die Summe von $c_2 - x$ und x bildeten. In der Tabelle I findet man die Zahlen von Azuma und Kameyama. Die Konzentrationen sind in Millimolen pro Liter der Lösung ausgedrückt. Die 6. Kolonne gibt das aus den experimentellen Daten berechnete Verhältnis $\frac{c_2 - x}{x}$ an. In der 7. Kolonne sind die nach der gewöhnlichen Theorie von Donnan und in der 8. Kolonne die durch Einführung des Membranfaktors berechneten Werte angegeben. — Die Schlußfolgerung ist leicht zu ziehen. Der Membranfaktor erweist sich als eine ausgesprochene Notwendigkeit für das Studium des Membrangleichgewichtes, denn die Annäherung der theoretischen Werte an die experimentell gefundenen Daten ist eine bedeutend bessere.

Tabelle I.

Nr.	Lösung I Kongorot c_1	Lösung I NaCl x	Lösung II NaCl $c_2 - x$	Lösung II NaCl c_2	$\frac{c_2 - x}{x}$	$1 + \frac{c_1}{c_2}$	$1 + 0{,}73\frac{c_1}{c_2}$
1	2,0	50,2	51,0	101,2	1,016	1,020	1,014
2	3,1	28,4	29,6	58,0	1,042	1,053	1,039
3	4,3	32,4	34,0	66,4	1,050	1,065	1,047
4	3,9	28,0	29,9	57,9	1,068	1,067	1,049
5	5,5	19,3	21,3	40,6	1,104	1,136	1,099
6	4,8	14,7	16,3	31,0	1,109	1,155	1,113
7	6,0	10,5	12,2	22,7	1,162	1,264	1,193
8	5,9	12,5	14,9	27,4	1,192	1,215	1,157
9	5,3	15,1	17,0	32,1	1,126	1,165	1,121
10	6,0	6,4	8,0	14,4	1,250	1,417	1,304

Die Bedeutung des Membranfaktors ist auch aus den Potentialdifferenzen, die sich an den beiden Seiten der Membran einstellen, ersichtlich. Betrachten wir die Ergebnisse von J. Loeb[6]). Eine Kollodiummembran trennt zwei Lösungen von Salzsäure vom gleichen p_H. Fügen wir einer dieser Lösungen Gelatinechlorid zu, so stellt sich in dem System ein Donnan-Gleichgewicht ein, das man durch folgendes Schema darstellen kann.

R^+	Cl^-	H^+	Cl^-
z	$z + y$	x	x
H^+			
y			

[6]) I. Loeb, La Théorie des Phénomènes Colloideaux (Alcan 1925), 17.

Das Gesetz des Membrangleichgewichtes ergibt nun:

$$K = \frac{x^2}{y(z+y)} \text{ bzw. } \frac{x}{y} = \sqrt{K\left(1 + \frac{z}{y}\right)},$$

so daß die Potentialdifferenz in Millivolt auch nach der Formel:

$$E = \frac{58}{2} \log_{10}\left[K\left(1 + \frac{z}{y}\right)\right]$$

berechnet werden kann. Die von Loeb ausgeführten Messungen gestatten es, unter diesen Bedingungen für den Membranfaktor den Wert 0,92 zu bestimmen. Die Tabelle II gibt die nach der Donnan'schen Theorie und nach unserer Berechnung mit dem Faktor K erhaltenen Werte

Tabelle II.

E beobachtet Millivolt	E berechnet nach Donnan	E berechnet mit $K = 0{,}92$
24,0	24,7	23,0
32,0	30,7	29,6
33,0	34,4	33,3
32,5	34,3	33,2
26,0	26,1	25,0
24,5	25,5	24,4
16,5	18,7	17,6
11,2	13,8	12,7
6,4	7,5	6,4

wieder. Die Bedeutung dieses Faktors zeigt sich auch in diesem Falle in klarer Weise.

Kehren wir zu den Experimenten von Azuma und Kameyama zurück. Durch unsere Verbesserung wird aber bei größeren Konzentrationen des nicht-diffusiblen Elektrolyten die Differenz zwischen den berechneten und gefundenen Werten nicht ganz eliminiert. Die Untersuchungen, die wir unternahmen, um diese Frage zu klären, haben uns zu folgenden Ergebnissen geführt.

Im Membrangleichgewicht spielt der nicht diffusible Elektrolyt eine sehr genau umschreibbare Rolle. Er hindert den diffusiblen Elektrolyten in der Abteilung 1, die Konzentration $\frac{c_2}{2}$ herzustellen, indem er sie auf den Wert x vermindert. Es sieht so aus, als ob der nicht diffusible Stoff teilweise den diffusiblen Elektrolyten aus der Abteilung I gegen die Abteilung II verdrängen würde. Diese Verdrängung Δ' kann durch den Ausdruck

$$\Delta' = \frac{c_2}{2} - x$$

dargestellt werden, und man kann sie mit Hilfe der Formel (2) berechnen. Man erhält auf diese Weise:

$$\Delta = \frac{K}{2}\frac{c_1}{c_2} \cdot x.$$

Die Resultate dieser Berechnungen finden sich in Tabelle III. Man findet, daß für kleine Konzentrationen c_1 die theoretische Verdrängung Δ sehr nahe der experimentellen Verdrängung Δ' ist. Bei höheren Konzentrationen sind die Unterschiede beträchtlich. Wenn man das Verhältnis zwischen der theoretischen Verdrängung Δ und der Konzentration c_1 bildet, so findet man einen konstanten Wert von 0,20. Dies gestattet uns ein neues Gesetz aufzustellen, das Verdrängungsgesetz. Es lautet: im Zustand des Membrangleichgewichtes ist die Verdrängung des diffusiblen Elektrolyten proportional der Konzentration des nicht diffusiblen:

$$\Delta = k \cdot c_1.$$

Die Theorie des Membrangleichgewichtes schließt die Gültigkeit dieses Gesetzes implizite ein. Zu seinem Verständnis sind keine weiteren Erläuterungen nötig. So wie das Fundamentalgesetz der Mechanik — die Proportionalität zwischen Kraft und Beschleunigung — so bestätigt auch dieses Gesetz die elementare Wahrheit, daß die Wirkung proportional der Ursache ist.

Warum stimmen nun die experimentellen Werte für Δ' nicht völlig mit dem Verdrängungsgesetz überein? Die wahrscheinlichste Hypothese ist die Annahme, daß das Membrangleichgewicht nicht von der stöchiometrischen Konzentration c_1, sondern durch eine wirksame Konzentration c_1' bestimmt wird, welche dem Verdrängungsgesetz genügt. Wenn man in die Formel (2) die Werte c_1' einführt, gelangt man zu sehr befriedigenden Resultaten. Mit dem Membranfaktor $K = 0{,}84$ werden Übereinstimmungen erzielt, die nur durch die experimentelle Fehlergrenze beschränkt sind (siehe Tabelle III).

Tabelle III.

Nr.	Δ' exp.	Δ theor.	$\frac{\Delta}{c_1}$	c_1'	$\frac{c_2 - x}{x}$	$1 + \frac{c_1'}{c_2}$	$1 + 0{,}84\frac{c_1'}{c_2}$
1	0,4	0,42	0,21	2,0	1,016	1,020	1,017
2	0,6	0,64	0,20	3,0	1,042	1,052	1,044
4	0,9	0,79	0,20	4,5	1,068	1,078	1,065
3	0,8	0,88	0,20	4,0	1,050	1,060	1,051
6	0,8	0,96	0,20	4,0	1,109	1,129	1,108
9	1,0	1,05	0,19	5,0	1,126	1,156	1,131
5	1,0	1,10	0,20	5,0	1,104	1,123	1,103
8	1,2	1,13	0,20	6,0	1,192	1,219	1,184
7	0,9	1,17	0,20	4,5	1,162	1,198	1,167
10	0,8	1,12	0,19	4,0	1,250	1,278	1,233

II. Das Donnan-Gleichgewicht und der osmotische Druck der Kolloide.

Das Membrangleichgewicht wurde bis jetzt nur für Elektrolytlösungen angewendet. Es sind uns keine Versuche bekannt, es bei Gasen und bei Lösungen von Nichtelektrolyten anzuwenden. Jedoch führen einfache physikalische Überlegungen zur Annahme, daß dieses Gleichgewicht sich auch in diesen Fällen vorfinden muß.

Betrachten wir die Osmose von Gasen: Zwei Behälter seien durch eine Membran getrennt, die für gewisse Gase durchlässig, für andere undurchlässig sei. Beide Behälter werden nun mit einem Gas A unter gleichem Druck gefüllt, für das die Membran durchlässig ist. In dem Behälter I wird nun weiter ein Gas B eingeführt, für das die Membran undurchlässig ist und das einen hohen Druck oder ein sehr großes Molekülvolumen besitzt. Unter diesen Bedingungen müßte eine Osmose stattfinden. Eine kleine Menge des Gases A muß durch die Membran aus dem Behälter I in den Behälter II übergehen. Wir sind leicht versucht zu glauben, daß diese Osmose infolge der Vergrößerung des Gesamtdruckes im Behälter I stattfindet. In Wirklichkeit ist es aber nicht der Gesamtdruck, sondern der Partialdruck des Gases A, welcher das Phänomen der Osmose bewirkt. Dieser Partialdruck wurde durch die Anwesenheit des nicht diffusiblen Gases B vergrößert. In der Tat beruht das osmotische Gleichgewicht der Gase auf der Bedingung, daß der Partialdruck der diffusiblen Gase auf beiden Seiten der Membran derselbe sei. Andererseits muß der Partialdruck p_1 des Gases A im Behälter I durch die Moleküle des Gases B beeinflußt werden, denn sie verkleinern den freien Raum, der A zur Verfügung steht. Demzufolge muß im osmotischen Gleichgewicht in der Zustandsgleichung des Gases A eine Korrektion β eingeführt werden:

$$p_1(v_1 - \beta) = n_1 RT.$$

β ist nicht das dem Gase A eigene Kovolumen, sondern ein von den Molekülen des Gases B auferzwungenes Kovolumen. In dieser Gleichung stellt n_1 die Zahl der Gramm-Moleküle des Gases A vor, die sich im Behälter I im osmotischen Gleichgewicht mit den Molekülen n_2 des Gases A im Behälter II befinden. Für den Behälter II ist die Zustandsgleichung des Gases A:

$$p_2 v_2 = n_2 RT.$$

Im Gleichgewichtszustand ist $p_1 = p_2$, und es gilt daher

$$\frac{c_1}{c_2} = 1 - \frac{\beta}{v_1},$$

wo c_1 und c_2 die molekularen Konzentrationen des Gases A in den entsprechenden Behältern bedeuten. Daraus ergibt sich, daß c_1 immer kleiner als c_2 ist, d. h. die Gleichgewichtskonzentration des Gases A ist in dem Behälter, wo sich das nicht diffusible Gas B befindet, kleiner.

Dieses Ergebnis gilt auch für Lösungen. Ein diffusibler, gelöster Körper muß sich zu beiden Seiten einer Membran ungleichmäßig verteilen, wenn sich in der einen Abteilung der Lösung ein anderer Stoff, der nicht diffusibel ist, in so großer Konzentration oder mit so großen Molekülen vorfindet, daß er imstande ist, ersterem ein merkliches Kovolumen aufzuzwingen. Das ist das Membrangleichgewicht für Nichtelektrolyte, das analog dem von Donnan untersuchten Gleichgewicht ist. Man erkennt ohne weiteres, daß die klassische Bedingung für Isotonie sich mitunter als unrichtig erweisen muß. Wir haben tatsächlich unter den oben präzisierten Bedingungen gesehen, daß zwei Lösungen, die durch eine Membran getrennt sind, isotonisch sein können ($p_1 = p_2$) bei Anwesenheit eines gelösten Körpers A, ohne äquimolar zu sein ($c_1 < c_2$).

Bei Elektrolytlösungen wird das Membrangleichgewicht nicht quantitativ durch das auferlegte Kovolumen beherrscht. Die Erscheinungen, die in diesem Falle eintreten, sind bedeutend verwickelter, und der Endeffekt wird in erster Linie durch die elektrischen Ladungen der Ionen bedingt, welche die Tendenz haben, die Elektroneutralität aufrecht zu erhalten.

Betrachten wir die Verteilung von Natriumchlorid auf beiden Seiten einer Kollodiummembran, wenn in einer der Abteilungen Kongorot aufgelöst ist. Die Einstellung dieses Gleichgewichtes ist nicht so ohne weiteres verständlich. Man kann zu einem Verständnis der Tatsachen kommen, wenn man einen bestimmten Entwicklungsgang zur Erreichung des Gleichgewichtes annimmt und diesen auf dem Wege aufeinander folgender Etappen durchschreitet. In Wirklichkeit sind diese aufeinander folgenden Etappen gleichzeitig realisiert. Aber man kann in der Analyse jeden Moment der Entwicklung durch alle jene Faktoren beherrscht betrachten, welche diese Etappen charakterisieren. Die Kenntnis dieser Etappen gibt uns den besten Einblick in die Faktoren, welche die Einstellung des Gleichgewichtes bewirken.

Erste Etappe. Die Diffusion von NaCl.

Der Elektrolyt NaCl diffundiert durch die Membran, um sich gleichmäßig in beiden Ab-

teilungen zu verteilen. Wenn die Konzentration c_1 der nicht diffusiblen Verbindung im Verhältnis zu c_2 sehr klein ist, so kann die Wirkung des erzwungenen Kovolumens vernachlässigt werden. Am Ende dieser Etappe wird die Konzentration von NaCl für beide Lösungen $\frac{c_2}{2}$ sein. Ist hingegen der Effekt des erzwungenen Kovolumens merklich, so ist die Konzentration des NaCl in der Lösung I $\frac{c_2}{2} - \omega$ und $\frac{c_2}{2} + \omega$ in der Lösung II. Man kann den Endzustand in dieser Etappe durch das folgende Schema wiedergeben:

R^- Na^+ c_1 c_1 Na^+ Cl^- $\frac{c_2}{2} - \omega$	Na^+ Cl^- $\frac{c_2}{2} + \omega$

Zweite Etappe. Die Diffusion des Na^+-Ions

Das Kation Na^+, das durch Dissoziation der Verbindung RNa entstanden ist, beginnt zu diffundieren. Es hat gleichfalls die Tendenz, sich in beiden Lösungen gleichförmig zu verteilen, aber die Diffusion wird durch die elektrische Anziehungskraft vermindert, die zwischen ihm und dem nicht diffusiblen Anion R^- besteht. Demzufolge ist in der Abteilung II die Zahl der eingewanderten Ionen nicht $\frac{c_1}{2}$, sondern der viel kleinere Wert $\frac{c_1}{2} - \varepsilon$. Während dieser Etappe zeigt die Abteilung I die Tendenz, sich negativ und die Abteilung II sich ebenso stark positiv aufzuladen. Das Ende dieser Etappe läßt sich durch folgendes Schema darstellen:

R^- Na^+ c_1 $\frac{c_1}{2} + \varepsilon$ Na^+ Cl^- $\frac{c_2}{2} - \omega$	Na^+ Cl^- $\frac{c_2}{2} + \omega$ Na^+ Cl^- $\frac{c_1}{2} - \varepsilon$

Dritte Etappe. Die rückläufige Diffusion des Cl^--Ions.

Um die Elektroneutralität der Lösungen herzustellen, wandern Cl-Ionen aus der Abteilung I in die Abteilung II. Es bleiben dann in der Abteilung I $\frac{c_1}{2} - \varepsilon$ komplementäre Na-Ionen, die die Aufgabe haben, die elektrische Ladung des Anions R^- zu neutralisieren:

R^- $\overbrace{Na^+}$ c_1 $\frac{c_1}{2} + \varepsilon$ $\frac{c_1}{2} - \varepsilon$ $= c_1$ Na^+ Cl^- $\left(\frac{c_2}{2} - \omega\right) - \left(\frac{c_1}{2} - \varepsilon\right)$	Na^+ Cl^- $\frac{c_2}{2} + \omega$ Na^+ Cl^- $\frac{c_1}{2} - \varepsilon$

Bezeichnen wir mit x die Gleichgewichtskonzentration des NaCl in der I. Abteilung, so ist:

$$x = \frac{c_2}{2} - \left(\omega - \varepsilon + \frac{c_1}{2}\right).$$

Die Gleichgewichtskonzentration des NaCl in der II. Abteilung ist

$$\left[NaCl\right]_{II} = \frac{c_2}{2} + \left(\omega - \varepsilon + \frac{c_1}{2}\right) \text{ oder } \left[NaCl\right]_{II} = c_2 - x,$$

so daß der endliche Gleichgewichtszustand folgendem Schema entspricht:

R^- Na^+ c_1 $c_1 + x$ Cl^- x	Na^+ Cl^- $c_2 - x$

Wir gehen nun zur Untersuchung des Membrangleichgewichtes in dem Falle über, wo der diffusible Elektrolyt kein Ion mit dem nicht diffusiblen gemeinsam hat. Wir nehmen folgenden konkreten Fall an: Im Abteil I befindet sich eine Kongorotlösung von der molaren Konzentration c_1 und in der Abteilung II eine Lösung von KCl mit der Molarkonzentration c_2. Wir machen noch die beiden oben formulierten Einschränkungen, daß die Dissoziation der Elektrolyten eine totale und das Volumen der beiden Lösungen das gleiche ist.

Erste Etappe. Die Diffusion der Elektrolyten KCl.

Der Elektrolyt KCl dringt durch die Membran in das I. Abteil ein, um eine gleichmäßige Verteilung im ganzen System herbeizuführen. Aus den erörterten Ursachen wird am Ende dieser Etappe die Konzentration des KCl im I. Abteil nicht $\frac{c_2}{2}$ sein, sondern einen kleineren Wert x erreichen.

R^- Na^+ c_1 c_1 K^+ Cl^- x	K^+ Cl^- $c_2 - x$

Zweite Etappe. Die Diffusion des Na^+-Ions

Das Na^+-Ion beginnt seine durch die Anziehung des Radikals R^- gehemmte Diffusion. Es

erreicht daher seine Endkonzentration in der Abteilung II nicht den Wert $\frac{c_1}{2}$, sondern einen kleineren Wert w. Die Diffusion dieses Ions erteilt den Lösungen komplementäre elektrische Ladungen:

R^-	Na^+	K^+Cl^-	
c_1	$c_1 - w$	$c_2 - x$	
K^+Cl^-		Na^+	+
x		w	

Dritte Etappe. Die rückläufige Diffusion des Cl^--Ions.

Damit die Lösungen wieder elektrisch neutralisiert werden, kehren w Cl^--Ionen in die Ausgangslösung zurück. Die K^+-Ionen, welche ursprünglich an die wegwandernden Ionen geknüpft waren, vervollständigen die Neutralisation der elektrischen Ladung der R^--Ionen.

R^-		
c_1		
K^+ Na^+	K^+Cl^-	
w $c_1 - w$	$c_2 - x$	
K^+Cl^-	Na^+Cl^-	
$x - w$	w	

Man sieht aus diesem Schema, daß ein neuer Elektrolyt NaCl in der Abteilung II aufgetaucht ist, d. h. der osmotische Austausch hat eine besondere chemische Zerlegung hervorgerufen, deren Schlußeffekt das Auftreten einer neuen Verbindung ist. Man kann diese durch das Eingreifen der osmotischen Kräfte hervorgerufene chemische Veränderung als Osmolyse bezeichnen.

Vierte Etappe. Die Diffusion des neuen Elektrolyten NaCl.

Der neue Elektrolyt NaCl, der im II. Abteil entstanden ist, beginnt nun seine Diffusion, indem er teilweise in die erste Abteilung wandert. Bezeichnen wir mit y die Zahl der Grammole von NaCl, die in die erste Abteilung übergetreten sind, so entspricht der schließlich erreichte Gleichgewichtszustand dem Schema:

R^-			
c_1			
K^+ Na^+	K^+Cl^-	N^+Cl^-	
w $c_1 - w$	$c_2 - x$	$w - y$	
K^+Cl^- Na^+Cl^-			
$x - w$ y			

Machen wir nun die Bilanz der Ionen in diesen Lösungen: In der Abteilung I haben wir die Ionenkonzentrationen:

$$[R^-] = c_1$$
$$[Na^+]_I = c_1 - w - y.$$

Setzen wir $w - y = z$, so ist:

$$[Na^+]_I = c_1 - z$$
$$[K^+]_I = x - w + w = x$$
$$[Cl^-]_I = x - w + y = x - z.$$

In der Abteilung II finden sich:

$$[Na^+]_{II} = w - y = z$$
$$[K^+]_{II} = c_2 - x$$
$$[Cl^-]_{II} = c_2 - x + (w - y) = c_2 - (x - z).$$

Der schließlich erreichte Gleichgewichtszustand ist daher

R^-	Na^+	K^+	Cl^-	Na^+	K^+	Cl^-
c_1	$c_1 - z$	x	$x - z$	z	$c_2 - x$	$c_2 - (x - z)$,

d. h. es findet sich die Aufstellung von Donnan wieder.

Das Endgleichgewicht beinhaltet, wie wir gesehen haben, zwei miteinander wirkende Donnan-Effekte. Der Donnan-Effekt für den ursprünglichen Elektrolyten KCl und der Donnan-Effekt für den durch Osmolyse entstandenen neuen Elektrolyten NaCl. Schreiben wir das Gleichgewichtsgesetz für jeden Elektrolyten:

$$[K^+]_{II}[Cl^-]_{II} = A\,[K^+]_I[Cl^-]_I$$
$$[Na^+]_{II}[Cl^-]_{II} = B\,[Na^+]_I[Cl^-]_I.$$

Hierin stellen A und B die entsprechenden Membranfaktoren dar. Daraus ergibt sich:

$$A\frac{[K^+]_I}{[K^+]_{II}} = B\frac{[Na^+]_I}{[Na^+]_{II}} = \frac{[Cl^-]_{II}}{[Cl^-]_I}. \qquad (3)$$

Um den Wert dieser Verhältnisse zu finden, ersetzen wir die Symbole durch die wirklichen Konzentrationen. Es ergibt sich für den ersten Donnan-Effekt:

$$(c_2 - x)(c_2 - x + z) = A(x - z)x$$

oder

$$c_2(c_2 - 2x + z) = (1 - A)(z - x)x.$$

Der Wert A liegt sehr nahe bei 1, wir können daher in erster Annäherung das zweite Glied dieser Gleichung vernachlässigen:

$$c_2 - x = x - z. \qquad (4)$$

Für den zweiten Donnan-Effekt gilt:

$$z(c_2 - x + z) = B(c_1 - z)(x - z)$$

bzw.

$$z(z - x)(1 - B) + c_2 z = B c_1 (x - z).$$

Vernachlässigen wir das Glied, welches den Faktor $1 - B$ enthält, so ist

$$\frac{z}{x - z} = B\frac{c_1}{c_2}$$

oder

$$\frac{x}{x-z} = 1 + B\frac{c_1}{c_2}. \qquad (5)$$

Aus (4) und (5) ergibt sich:

$$1 + B\frac{c_1}{c_2} = \frac{x}{c_2 - x} = \frac{[K^+]_I}{[K^+]_{II}}.$$

Der Wert der Verhältnisse der Formel (3) ist daher:

$$A\left(1 + B\frac{c_1}{c_2}\right).$$

Wenn $A = B = 1$ ist, dann führt diese Formel wieder auf die Gleichung von Donnan zurück, die auf thermodynamischem Wege erhalten wurde.

Nun zum Schlusse gehen wir von der osmotischen Gleichgewichtsbedingung aus, um zu einer wichtigen Folgerung zu gelangen. Nach dieser Bedingung muß der osmotische Druck p_1, der durch die NaCl-Ionen im Abteil I ausgeübt wird, gleich sein dem osmotischen Druck p_2 der $2(c_2 - x)$ NaCl-Ionen im Abteil II. Damit aber bei verschiedenen Ionenkonzentrationen der osmotische Druck ein gleicher sei, muß das Dazwischentreten eines Kovolumens angenommen werden. Es scheint also, als ob der nicht diffusible Elektrolyt den zur Verfügung der NaCl-Ionen stehenden Raum verkleinern würde, d. h. das Donnan-Gleichgewicht entspricht dem Gleichgewichte des diffusiblen Elektrolyten, wenn im Abteil I ein merkliches Kovolumen vorhanden ist. Dieses Kovolumen hängt weniger vom Volumen des Moleküls und der Konzentration des nicht diffusiblen Stoffes ab, wie von den supplementären Wirkungen, die durch die Tendenz, die elektrische Neutralität der Lösungen aufrechtzuerhalten, hervorgerufen werden. Aus diesem Grunde handelt es sich hier um ein scheinbares Kovolumen, das sich nicht mit dem Kovolumen van der Waals deckt. Berechnen wir dieses scheinbare Kovolumen.

Der osmotische Partialdruck von NaCl beträgt im Abteil I:

$$p_1(1 - \beta_0) = 2RTx,$$

wobei β_0 das scheinbare Kovolumen in der Volumseinheit der Lösung ist. Für die Abteilung II gilt:

$$p_2 = 2RT(c_2 - x).$$

Im Gleichgewichtszustand $p_1 = p_2$ ist daher:

$$\beta_0 = 1 - \frac{x}{c_2 - x}$$

und ersetzt man x durch die Formel (1), so erhält man:

$$\beta_0 = \frac{c_1}{c_1 + c_2/K}.$$

Diese Formel rechtfertigt den Namen scheinbares Kovolumen, den wir für die Größe β_0 vorgeschlagen haben. Diese ist nicht durch geometrische Parameter bestimmt, sondern durch die Konzentrationen der Elektrolyte sowie durch die Aktivität der Membran (dem Faktor K).

Diese Betrachtung widerspricht der Berechnung Donnan's für den osmotischen Druck der Kolloide, denn wenn wir mit P_1 den gesamten osmotischen Druck im Abteil I und mit P_2 die entsprechende Größe im Abteil II bezeichnen, so ist im Donnan-Gleichgewichte der meßbare osmotische Druck P gleich:

$$P = P_1 - P_2.$$

Wenn nun p_c den osmotischen Druck des Kolloides bedeutet, so gilt für Abteil I:

$$P = p_c + p_1$$

und für Abteil II:

$$P_2 = p_2,$$

so daß:

$$P = p_c - (p_2 - p_1)$$

ist.

Nach Donnan sind die osmotischen Drucke p_1 und p_2 verschieden, und daraus zieht er den Schluß, daß die direkten Bestimmungen nicht den osmotischen Druck p_c ergeben, der durch das Kolloid ausgeübt wird. In Wirklichkeit ist das Membrangleichgewicht von der Bedingung $p_1 = p_2$ beherrscht, und es gilt daher:

$$P = p_c,$$

d. h. der osmotische Druck, der uns durch Messung für die Abteilung I geliefert wird, kommt völlig dem Kolloid-Elektrolyten zu. Hierdurch wird die Korrektion von Donnan hinfällig.

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt:

1. daß Donnan's Membrangleichgewichtsgesetz bloß ein Sonderfall eines anderen allgemeinen Gesetzes ist. Nach diesem Gesetz besteht ein konstantes Verhältnis zwischen dem Konzentrationsprodukt der diffundierenden Ionen, die sich beiderseits der Membran befinden;

2. daß die Verschiebung Δ des diffundierenden Elektrolyten proportional der Konzentration c_1 des nicht diffundierenden Elektrolyten ist. Für größere Werte von c_1 bedingt dieses Verschiebungsgesetz eine effektive Konzentration c_1', mit der die Gleichung des Membranengleichgewichts weitgehend verbessert wird;

3. daß das Membrangleichgewicht sich auch auf Gase und Lösungen von Nichtelektrolyten übertragen läßt. Die ungleiche Verteilung der

nicht diffundierenden Stoffe wird durch ein bestimmtes Kovolumen erklärt;

4. daß die Entwicklung eines Systems zum Membrangleichgewicht sich in mehrere aufeinanderfolgende Stufen zerlegen läßt. Aus der Analyse dieser Etappen läßt sich feststellen, daß die Hauptfaktoren, die das Gleichgewicht bestimmen, die folgenden sind: das notwendige Kovolumen und die Bedingung der elektrischen Neutralität der Lösungen;

5. daß, wenn zwei Elektrolyte kein gemeinsames Ion haben, eine Osmolyse stattfindet und dann ein dritter Elektrolyt auftritt, der gleichfalls das Donnan-Gleichgewichtgesetz befolgt. Indem wir für jedes Partialgleichgewicht die Bedingungsgleichung schreiben, erhalten wir das Donnan-Gleichgewicht auf einem neuen Wege wieder;

6. daß das Membrangleichgewicht ein scheinbares Kovolum voraussetzt. Der Ausdruck dieses scheinbaren Kovolumens wird aus den Teilkonzentrationen der Elektrolyte und dem Membranengleichgewicht erhalten;

7. daß, endlich, die Bedingung des Gleichgewichts der Partialdrucke des diffundierenden Elektrolyts beiderseits der Membrane, entsprechend der Donnan'schen Korrektion, den osmotischen Druck der Kolloide zum Verschwinden bringt.

Aus dem Laboratorium für angewandte Biochemie und Chemie in Saragossa, Spanien.

Eine Kompensationsmethode zur Bestimmung von Mizellgrößen.

*Von Eduardo Mª Galvez Laguarta.**)

(Eingegangen am 26. November 1941)

Einleitung.

Unter den Verfahren zur Bestimmung von Mizellengrößen ist besonders das mit Hilfe der Brown'schen Bewegung hervorzuheben, das man ohne Kenntnis der Konzentration bei allen kolloiden Systemen anwenden kann, in denen sich die Brown'sche Bewegung beobachten läßt. Allerdings bieten diese Bestimmungen große Schwierigkeiten und erfordern ein mehr oder weniger mühsames, sehr kompliziertes Verfahren und werden daher in der Praxis kaum angewendet.

Im folgenden soll eine Methode gezeigt werden, wie man die Größe der Brown'schen Bewegung auf einfache Weise verfolgen kann und mit deren Hilfe die Mizellengröße ermittelt werden kann. Bis jetzt wurde die Brown'sche Bewegung meist dadurch bestimmt, daß die Mizellverschiebungen möglichst oft in gleichen Zeitabschnitten gemessen und daraus dann ein annahmbarer Durchschnittswert gebildet wurde.

Die Tatsache aber, daß die durchschnittliche Brown'sche Verschiebung relativ gesehen kleiner wird, wenn die Beobachtungszeiten entsprechend verlängert werden, läßt den Gedanken aufkommen, daß man eine scheinbare Kompensation erreichen kann, wenn man den Mizellen bei der Beobachtung eine gleichförmige Translationsbewegung überlagert. Die Geschwindigkeit dieser Translationsbewegung kann leicht gemessen werden und, wenn man sie so einstellt, daß eine scheinbare Kompensation der Brown'schen Bewegung erfolgt, kann man aus ihr die Brown'sche Verschiebung und damit die Mizellengröße bestimmen.

Diese Methode setzt die Kenntnis des Zusammenhanges zwischen dem Wert der Brown'schen Verschiebung und der kompensierenden Translationsgeschwindigkeit voraus. Da es uns aber gelungen ist, eine einfache analytische Lösung dieses Zusammenhanges zu finden, kann die beschriebene Methode als durchaus einfach und sicher zur Bestimmung der Brown'schen Bewegung herangezogen werden.

Die gleichförmige Translation, die die Brownsche Bewegung kompensieren soll, kann dabei je nach Belieben in dem Untersuchungssystem oder an der Beobachtungseinrichtung erfolgen. Es hat sich aber als zweckmäßiger herausgestellt, die gleichförmige Bewegung in dem untersuchten System hervorzurufen, da auf diese Weise verschiedene, sonst eventuell auftretende Schwierigkeiten umgangen werden können.

Im folgenden soll dargelegt werden, auf welche Weise der Wert der Brown'schen Bewegung qualitativ ermittelt werden kann. Dagegen ist es nicht ganz einfach, aus dem Wert der kompensierenden Translationsbewegung die Brown'sche Verschiebung quantitativ zu berechnen.

Systematisches.

Die kinetische Theorie erlaubt uns, aus einem gemessenen Wert der Brown'schen Verschiebung

*) Übersetzt und bearbeitet von K. Hoffmann (Leipzig).

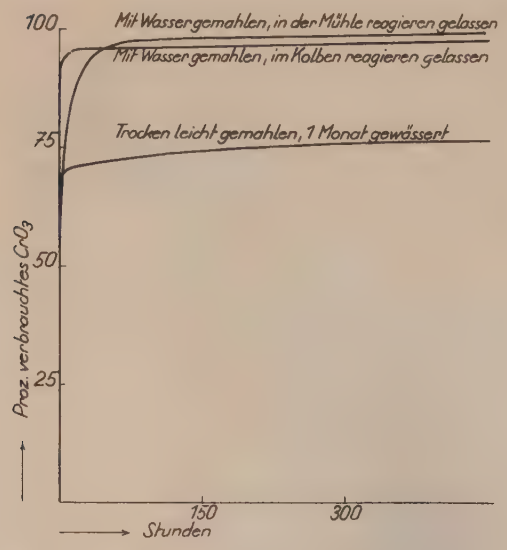


Fig. 7. Reaktionsverlauf von Kahlbaum-Oxyd in der Mühle gemahlen.

zuerst mit Wasser einige Tage mahlt (wir arbeiteten in einer Porzellankugelmühle) und dann die Chromtrioxydlösung einwirken läßt.

Das mit Wasser gemahlene Kahlbaum'sche Präparat erfährt beim Stehen mit Wasser eine mikroskpisch leicht zu verfolgende Vergrößerung der Teilchen. Im Diagramm der Fig. 8 ist eine Verteilungskurve der gealterten PbO-Suspension

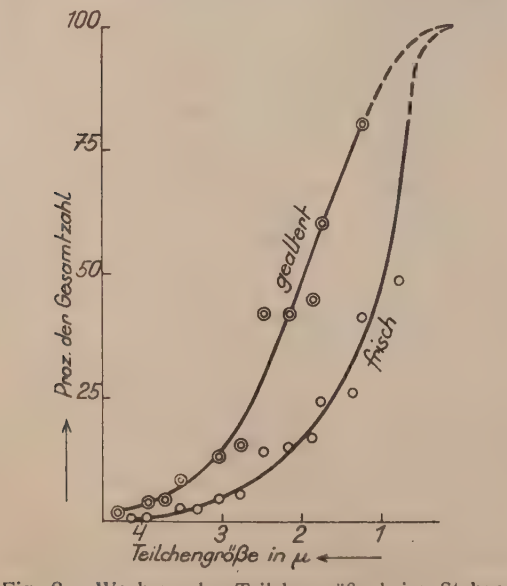


Fig. 8. Wachsen der Teilchengröße beim Stehen.

angeführt. Diese Ballung hat jedoch auf die Reaktionsgeschwindigkeit keinen Einfluß.

Wollte man daher von PbO ausgehend Chromgelb erzeugen, so hätte man am besten folgendermaßen zu verfahren. Das Bleioxyd wird zuerst naß gemahlen, hierauf unter Wasser unter Zutritt der Luftkohlensäure liegen gelassen und dann mit einer Lösung von Chromtrioxyd oder Bichromat-Salpetersäure in Bottichen umgesetzt. Will man das Sulfochromat bekommen, ersetzt man die Salpetersäure durch Schwefelsäure. Das Arbeiten in der Mühle ist nicht empfehlenswert, da das Produkt keine so schöne Farbe besitzt als beim Arbeiten mit einem guten Rührer.

Die nach verschiedenen Methoden erhaltenen Pigmente sind untereinander ungleich. Die Hauptunterschiede liegen im Farbton und in der Ergiebigkeit. Vollkommen befriedigend sind nur die Produkte, welche aus der Tegoglätte, welche unter Wasser gestanden war, und aus dem Kahlbaum-Präparat, welches naß gemahlen war und dann unter Wasser gestanden hat. Einige nähere Daten seien hier mitgeteilt.

Die Wässerung der Tegoglätte dauerte bei den einzelnen Versuchen 1—3 Wochen, versuchsweise auch 1—2 Jahre, ohne wesentliche Unterschiede im Enderfolg. Die Ausbeute an CrO_3 betrug ungefähr 98 Proz. Der noch nasse Chromgelbniederschlag ist voluminös, leicht beweglich und sehr schön einheitlich. Nach dem Waschen und Trocknen zeigen diese Chromgelbpigmente praktisch die gleiche Nuance wie der auf dem gewohnten Wege aus Bleiazetat erhaltene Farbstoff. Das gleiche gilt für die Ausgiebigkeit nach dem Mischen mit der 10fachen Menge Zinkweiß. Völlig gleich sind die Präparate, welche aus den bei höheren Temperaturen gewässerten Bleioxyden erhalten wurden.

Dem aus Bleiazetat erhaltenen Chromgelb sehr ähnlich sind auch die Präparate, welche wir aus trockener Tegoglätte erhielten, wenn wir sie nur vor dem Zusatz des Chromtrioxydes 72 Stunden mit Wasser turbinierten.

Einen etwas weniger schönen Farbton haben die Pigmente aus trockener Tegoglätte, bei welchen also das PbO unmittelbar mit der CrO_3-Lösung in Berührung kam. Diese Präparate sind auch nicht mehr so schön homogen.

Die Niederschläge, welche aus egalisiertem PbO Kahlbaum dargestellt wurden, lassen bereits in nassem Zustande eine gewisse Inhomogenität erkennen; sie enthalten schwere orangefarbige Teilchen. Mit Leinöl angerührt findet man eine Nuance, welche hinter dem normalen Chromgelb zurückbleibt, ebenso ist die Mischung mit

Zinkweiß etwas weniger ausgiebig. Die Ausbeute erreicht innerhalb 9—15 Tagen nur 77 Proz. des CrO_3. Hat man das egalisierte Kahlbaum PbO einen Monat unter Wasser gehalten, steigt die Ausbeute auf 82 Proz., der Niederschlag ist auch in diesem Falle wenig homogen, die Nuance ist etwas feuriger.

Etwas dunkler als das Standardchromat ist das Präparat aus naßgemahlenem Kahlbaum-Präparat, welches nach dem Mahlen 3 Monate in Wasser gelegen hatte. Nach Zusatz von ZnO gleicht sich aber dieses Pigment dem Standardfarbstoff fast völlig an. Sehr gut ist hier die Ausbeute (97 Proz.).

Es wurde schon erwähnt, daß das vorher naß gemahlene Kahlbaum'sche Oxyd unvergleichlich rascher reagiert als das trockn leicht gemahlene. Wenn auch die Chromatsynthese in der Mühle durchgeführt wird, ist die Reaktion in 1—2 Tagen fertig. Ausbeute 99 Proz.

Eine schmutzige Orangefarbe haben schließlich die Niederschläge aus dem egalisierten Kahlbaum-Bleioxyd, welches nach dem Egalisieren mit oder ohne Essigsäurezusatz 72 Stunden mit Wasser gemischt worden waren.

Experimenteller Teil.

1. Einfluß des Aufquellens mit Hilfe der Essigsäure.

Die ersten Versuche knüpfen an die Beobachtungen von Bock an. Dieser Autor benutzte für das Aufquellen des 60proz. PbO (ca. 10 m) Essigsäure und nahm davon 10 Proz. des Gewichtes von Bleioxyd. Wir versuchten mit der kleinstmöglichen Menge Essigsäure auszukommen und suchten zunächst jene Grenze der „Quell"säure auf, welche wirkungsvoll genug ist, um die dem „Aufquellen" folgende Umsetzung mit dem Bichromat innerhalb 10 Minuten zu ermöglichen.

Hierzu wurden 20 g analytisch genau gewogenes PbO p. p. Merck in einer nicht glasierten Reibschale mit 5 ccm Wasser gerührt und in Portionen von etwa 0,1 ccm 10 m Essigsäure zugesetzt. Die Gesamtmenge der Säure ergab sich aus der zum Ziel gesetzten Reaktionszeit von maximal 10 Minuten. Das Bleioxyd gibt hierbei einen Brei, welcher allmählich fest wird, so daß eine weitere Wasserzugabe notwendig ist. In etwa $^1/_2$ Stunde resultiert ein konsistenter Schaum. Dieser wurde quantitativ in ein 1 Liter fassendes Becherglas mit rundem Boden gespült. Es wurde die aus den Gleichungen auf S. 83 folgende Menge an Bichromat, Schwefelsäure und Essigsäure auf einmal zugesetzt, gut gemischt und nach 10 Minuten die Farbe und die Reaktion der über dem Bleichromat stehenden Flüssigkeit beobachtet. Wir sahen die Reaktion als beendet an, wenn diese Flüssigkeit farblos und gegen Lakmus neutral war. Es sei bemerkt, daß die Menge der Schwefelsäure nur so groß war, als in die Reaktion selbst einging, während das entstehende KOH durch die zum Aufquellen verwendete und später zugesetzte Essigsäure neutralisiert werden sollte. Hieraus ergaben sich folgende Ansätze:

Reaktion I. Bildung des $PbSO_4 \cdot PbCrO_4$.
20 g PbO, 2,56 ccm 10 m Essigsäure als Quellsäure, 224 ccm 0,1 m $K_2Cr_2O_7$, 44,8 ccm 1 m H_2SO_4 und 9,6 ccm 2 m $H_4C_2O_2$.

Reaktion II. Bildung von $2PbCrO_4 \cdot PbSO_4$.
20 g PbO, 3,58 ccm 10 m Essigsäure als Quellsäure, 298,6 ccm 0,1 m $K_2Cr_2O_7$, 11,2 ccm 1 m H_2SO_4 und 11,96 ccm 2 m $H_4C_2O_2$.

Reaktion III. Bildung von $PbCrO_4$.
Diese Reaktion verlief nicht gut. Am besten war sie beim Mischen von 20 g PbO, 3,58 ccm 10 m Essigsäure als Quellsäure, 448 ccm 0,1 m $K_2Cr_2O_7$ und 26,9 ccm 2 m $H_4C_2O_2$.

Reaktion IV. Bildung von $PbCrO_4 \cdot PbO$.
20 g PbO, 2,56 ccm Quellessigsäure 10 m, 224 ccm 0,1 m $K_2Cr_2O_7$ und 9,6 ccm 2 m $H_4C_2O_2$.

Unser Bestreben, die Reaktion mit dem Bichromat bereits innerhalb 10 Minuten zu Ende zu führen, führt also zu größeren Mengen der Quellessigsäure als Bock angibt. Es wurde nun bei fortschreitender Verringerung der Quell- und Erhöhung der Neutralisationssäure die Reaktionszeit mit dem Bichromat verfolgt. Es ergab sich, daß die Umsetzungen I., II. und IV. auch ohne Wirkung einer Quellsäure zu Ende gehen, wenn auch viel langsamer. Wurde das Bleioxyd durch intensives Mischen mit Wasser in der Reibschale gut angefeuchtet und dann das Reaktionsgemisch zugesetzt, so war die Reaktion I. und IV. innerhalb 40 Stunden, die Reaktion II. innerhalb 50 Stunden beendet, während die Reaktion III. auch hier Schwierigkeiten bereitete.

Der Ansatz für die Reaktion I. war zum Beispiel folgender:

20 g PbO, 224 ccm 0,1 m $K_2Cr_2O_7$, 44,8 ccm 1 m H_2SO_4 und 22,4 ccm 2 m $H_4C_2O_2$.

Analog wurde in den anderen Mischungen die Quellsäure durch die äquivalente Menge 2 m Essigsäure ersetzt.

2. Einfluß der Reaktion der Mischung.

Bei allen bisher angeführten Ansätzen entsteht neben dem Bleichromat Kaliumazetat, das Reaktionsgemisch wird also schwach alkalisch. Wir

L den wahrscheinlichsten Verschiebungswert an Stelle des Höchstwertes einsetzen, womit wir erhalten

$$d = L - vt,$$

wobei L mit der Zeit durch die bekannte Beziehung

$$L = \sqrt{At}$$

zusammenhängt, in der A einen Wert für die Brown'sche Aktivität bedeutet.

Streng genommen müßte in diesem Ausdruck L noch mit einem Korrekturfaktor versehen werden, den man aber, wie eine eingehende analytische Untersuchung gezeigt hat, entbehren kann.

Wenn man die Kompensationsgeschwindigkeit so einreguliert, daß keine Rückwärtsverschiebungen mehr zu erkennen sind, so gilt dann

$$\delta = L - vt; \text{ oder } \delta = \sqrt{A \cdot t} - vt.$$

Durch eine solche Geschwindigkeit, bei der die scheinbare Rückwärtsverschiebung gleich Null wird, kann die tatsächliche Rückwärtsbewegung leicht mit genügender Genauigkeit bestimmt werden.

Wenn also unter den angedeuteten Versuchsbedingungen der beobachtbare Rückschritt gleich null ist, so ist die tatsächlich vorkommende größte Rückwärtsbewegung gleich der kleinsten wahrnehmbaren Länge δ.

Bei der analytischen Lösung dieser Bedingung handelt es sich darum, solche Wertepaare von t und v zu finden, die nicht nur die Bedingung

$$\sqrt{At} - vt = \delta$$

erfüllen, sondern bei denen auch die linke Seite ein Maximum für den angenommenen Wert von t wird; d. h. es müssen sowohl für kleinere Werte als auch für größere Werte von t die maximal vorkommenden Elongationen wieder abnehmen und damit kleiner werden als der maximal zulässige Wert, der in diesem Falle $= \delta$ ist. Es muß also die erste Ableitung nach $t = 0$ werden, d. h.

$$\frac{1}{2\sqrt{A \cdot t}} - v = 0.$$

Löst man dieses System von Gleichungen auf, so erhält man:

$$t = 4\,\delta^2/A;\ v = A/4\,\delta$$

und damit bei der Kompensationsgeschwindigkeit

$$L - vt = \delta$$

den Wert für $L = 2\,\delta$; d. h. unter den angenommenen Bedingungen wird die wahrscheinlichste Brown'sche Verschiebung gleich dem doppelten Auflösungsvermögen des Mikroskops.

Statt auf diesem mathematischen Wege kann man zeichnerisch in sehr anschaulicher Weise zu dem gleichen Ergebnis kommen.

Die wahrscheinlichste Brown'sche Verschiebung nimmt bekanntlich proportional mit der Quadratwurzel aus der Beobachtungszeit zu.

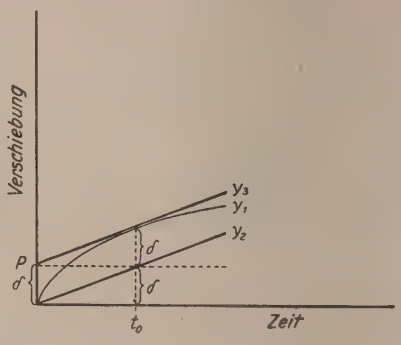


Fig. 1

Wenn man in der Fig. 1 als Abszisse die Zeit aufträgt und auf der Ordinate die mittlere Brown'sche Verschiebung, so erhält man die parabolische Kurve y_1. Die Versetzung zufolge der Strömung wird durch eine lineare Kurve y_2 dargestellt, bei der die Verschiebungen proportional mit der Zeit zunehmen, und ihre Tangente gegen die Abszisse ist gleich der Strömungsgeschwindigkeit. In jedem Augenblick ist die wirkliche Verschiebung $d = L - vt$, und wenn die Kompensation eintritt, muß $L - vt = \delta$ sein. Für die Aufsuchung der in Frage kommenden Werte von t und v legen wir zunächst die Tangente an die Parabel von einem Punkt P der Ordinate, der vom Koordinatenanfangspunkt um das Stück δ entfernt ist. Der Neigungswinkel der oberen Geraden wird dann gerade gleich der erforderlichen Strömungsgeschwindigkeit, mit der Kompensation erreicht wird. Wie die Fig. 1 zeigt, wird dann $L = 2\,\delta$ für die Beobachtungszeit t_0, für kleinere und größere Zeiten wird die Differenz zwischen y_1 und $y_2 < \delta$, somit kommen die größten Rückwärtsverschiebungen gerade für $t = t_0$ vor.

Wenn man die aus der Molekularkinetik bekannten Größen $A = K \cdot \frac{RT}{N \cdot \eta \cdot r}$ einsetzt, wobei $K = \frac{2\,k}{3}$ ist, erhält man für $A = \frac{2\,k}{3} \cdot \frac{RT}{N \cdot \eta \cdot r}$ und für den Mizellenradius $r = \frac{2}{3} \cdot \frac{RT}{N \cdot \eta} \cdot \frac{k}{4\,v \cdot \delta}$,

wobei k ein subjektiver experimenteller Faktor ist, den man in den meisten Fällen gleich 1 setzen kann.

Zusammenfassung.

In vorstehender Arbeit wird gezeigt, auf welche Weise man die Größe des mittleren Verschiebungsquadrates in einfacher Weise experimentell ermitteln kann. Es wird dazu dem Beobachtungssystem eine gleichförmige Translationsgeschwindigkeit überlagert, die experimentell so gewählt wird, daß eben keine Brown'schen Verschiebungen entgegen der Strömung beobachtet werden können. Es läßt sich analytisch zeigen, daß dann zwischen v und der Brown'schen Verschiebung L, der kleinsten auflösbaren Länge δ des Beobachtungssystemes und der Beobachtungszeit t_0 eindeutige Beziehungen bestehen. Gleichzeitig werden die zwischen diesen Größen bestehenden Beziehungen an Hand einer Skizze anschaulich dargelegt. Aus den gefundenen Werten für das mittlere Verschiebungsquadrat läßt sich dann der Mizellenradius in bekannter Weise berechnen.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Lettlands in Riga. Analytisches Laboratorium (Vorstand: Prof. Dr. chem. M. Straumanis).

Die Koagulation lyophiler Sole durch organische Stoffe und Salze, VIII.

Von B. Jirgensons (Riga, Ostland). (Eingegangen am 18. Februar 1942)

Vor einigen Jahren wurde vom Verfasser eine Reihe von Mitteilungen über die Koagulation lyophiler Sole durch organische Stoffe und Salze veröffentlicht[1]). Die Versuche wurden mit Hämoglobin-, Kasein-, Ovalbumin-, Gelatine- und Stärkesolen ausgeführt. Von organischen Stoffen wurden hauptsächlich Methyl-, Äthyl-, n-Propylalkohol und Isopropylalkohol, weiter Allylalkohol sowie Azeton, Äthylenglykol, die Uretane und viele andere Nichtelektrolyte verwendet. Die Konzentration der organischen Stoffe sowie verschiedener Salze wurde in weiten Grenzen variiert. Eine Reihe von Gesetzmäßigkeiten über die Abhängigkeit der Stabilität der Kolloide von der Salzkonzentration und der Konzentration der organischen Stoffe wurde festgestellt. Erstens, wie schon teilweise auch von anderen Forschern früher beobachtet wurde[2]), haben die kapillaraktiven Nichtelektrolyte, z. B. die Alkohole, Urethane, Ketone, eine andere Wirkung als die kapillarinaktiven (z. B. Polyoxyverbindungen, Säureamide). Der Einfluß der letzten auf die Stabilität eines lyophilen Kolloids ist meist ein sehr geringer. Einen viel größeren Einfluß auf die Elektrolytkoagulation haben die kapillaraktiven Nichtelektrolyte, deren Wirkung auch in dieser Arbeit weiter untersucht wurde.

Vergleicht man das Verhalten verschiedener Kolloide, so kann man diese in zwei Gruppen einteilen. In der einen stehen Hämoglobin, Kasein und Ovalbumin, in der anderen Gelatine und Stärke. Die Kolloide der ersten Gruppe zeigen folgendes Verhalten. Wird die Koagulation durch kleine Salzkonzentrationen ausgeführt, so wirken die organischen Stoffe bei verschiedensten Konzentrationen der letzten nur sensibilisierend. Werden dagegen diese Sole durch große Salzkonzentrationen koaguliert (z. B. 0,1—0,3 Mol i. L. $CaCl_2$), so ist im Falle großer Konzentration der Nichtelektrolyte (z. B. 40 bis 60 Vol.-Proz. Propylalkohol) eine sehr ausgesprochene Stabilisation zu beobachten.

Bei den Kolloiden der zweiten Gruppe ist dagegen die Stabilisation bei relativ kleinerer Konzentration des Nichtelektrolyts zu beobachten, z. B. bei 25—35 Vol.-Proz. Azeton. In den Flockungsreihen der Sole dieser Gruppe, wo die Konzentration eines Nichtelektrolytes anwächst, sind keine Flockungsmaxima und -minima zu beobachten.

Das ganze Problem kann auch als eine Frage der Löslichkeit und Fällbarkeit der betreffenden Kolloide aufgefaßt werden. Die kapillarinaktiven organischen Stoffe haben einen so kleinen Einfluß auf die Koagulation nicht nur wegen ihrer geringen Oberflächenwirkung, sondern auch deshalb, weil sie einen sehr geringen Einfluß auf die Löslichkeit der betreffenden Kolloide haben. Eine Zuckerlösung oder verdünntes Glyzerin ist für Albumin ein eben so gutes Lösungsmittel wie Wasser. Ein Wasser-Alkoholgemisch dagegen ist z. B. für Albumin ein sehr schlechtes Lösungsmittel. Deshalb werden viele lyophile Sole durch Alkohol oder Azeton allein —

[1]) B. Jirgensons, Kolloid-Z. **47**, 236 (1929); Biochem. Z. **240**, 218 (1931); Kolloid-Z. **63**, 78 (1933); Kolloid-Beih. **44**, 285 (1936); B. Jirgensons, A. Jirgensons, Kolloid-Z. **76**, 182 (1936).

[2]) Vgl. J. Loeb, Die Eiweißkörper (1924), 282 ff.; A. Dumanski, N. Bondarenko, Schurnal obschtschei Chimii (russ.) **1** [63], 933 (1931); D. Deutsch, Ref. Kolloid-Z. **37**, 305 (1925); H. R. Kruyt, Bungenberg de Jong, Kolloid-Beih. **28**, 1, 407 (1929); ebenda **40**, 55 (1934). Die ältere Literatur vgl. in Kolloid-Beih. **44**, 285 (1936).

ohne Elektrolytzusatz — koaguliert. Es ist auch bemerkenswert, daß z. B. Kasein in 40—60 Vol.-Proz. Propylalkohol, das noch 0,5 Mol i. L. $CaCl_2$ enthält, leicht und in großen Mengen löslich ist. Diese Lösungen des Kaseins sind unbegrenzt beständig. Da das Protein auch gegen Einwirkung von Mikroben geschützt ist, sind die Lösungen auch in dieser Hinsicht unangreifbar. Verfasser besitzt solche Kaseinlösungen, die schon mehr als 6 Jahre alt sind und keine merklichen Alterungserscheinungen zeigen.

Es ist interessant, daß eine Stabilisation der Albumin- und Kaseinsole auch in Abwesenheit der Salze, besonders im Falle der Koagulation durch Propylalkohol, zu beobachten ist. Solche Stabilisation ist aber nur bei bestimmten p_H zu beobachten[3]). Bei ganz reinem, elektrodialysiertem Ovalbumin[4]), das ein $p_H = 4{,}7$ hat, ist keine Stabilisation feststellbar. Die Sole sind bei solchem p_H sehr labil. Nimmt man Sole, deren p_H weit vom isoelektrischen Punkt liegt, z. B. Albumin bei $p_H = 7{,}5$, so sind die Sole dagegen so beständig, daß die Koagulation nur durch sehr große Alkoholkonzentration erreichbar ist, und in den Serien mit fortschreitend variierter Alkoholkonzentration sind wieder keine Maxima sichtbar. Ein Optimum und ein Minimum der Koagulation ist nur dann zu beobachten, wenn das p_H unweit vom isoelektrischen Punkte liegt, nämlich bei $p_H = 5{,}0 — 6{,}9$.

Die Gründe dieser Stabilisation sind noch unklar. Man kann auf den Zusammenhang zwischen Stabilisation und dem Vikositätsmaximum hinweisen. Vielleicht kann die Viskosität im Falle einer vorübergehenden Stabilisation, wie es in manchen Fällen bei den lyophoben Solen beobachtet wird[5]), eine Rolle spielen. Die Stabilisation der lyophilen Sole wird es aber kaum möglich so zu erklären. Wären die Viskositätsunterschiede der Grund der Stabilisation, so sollten die sehr zähen Gemische mit Glyzerin die beständigsten sein. In Wirklichkeit aber ist z. B. Kasein aus Gemischen mit 30—50 Vol.-Proz. Glyzerin, die eine relative Viskosität von 4,5 bis 5,7 haben, durch 2 molare $MgCl_2$ viel leichter fällbar, als aus 50 Vol.-Proz. Propylalkohol, das eine relative Viskosität von nur 2,8 bis 3,0 hat.

Wie schon angedeutet wurde, ist die Stabilisation vom p_H der Lösung abhängig. Es ist nun interessant, daß das optische Drehungsvermögen der Proteine in den stabilisierten Gemischen mit Alkohol stark vermindert wird[6]). Nach R. Willstätter und E. Waldschmidt-Leitz[7]) wird die Dissoziation an den Aminogruppen durch Alkohol stark, die Dissoziation der Karboxyle aber sehr wenig beeinflußt. Außerdem wissen wir, daß das optische Drehungsvermögen der Aminosäuren[8]) und Proteine[9]) stark von der Dissoziation an den Amino- und Karboxylgruppen abhängig ist. Es ist also sehr wahrscheinlich, daß der Nichtelektrolyt, auch in Abwesenheit von Salz, die Ladung und die Polarität der Proteinteilchen beeinflussen kann. Dabei aber soll auch die Solvatation sich ändern.

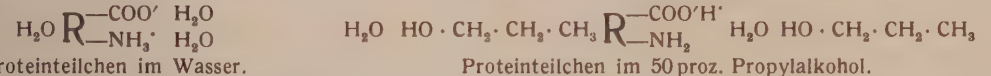
In rein wässeriger Lösung befinden sich Zwitterionen $R\begin{matrix}-COO' \\ -NH_3^+\end{matrix}$, die von den polaren Wassermolekülen solvatisiert werden[10]). Unter Einfluß von Alkohol wird die Polarität immer geringer, die Solvatation fällt. Wird die Konzentration des Alkohols noch mehr erhöht, so kann eine Solvatation durch Alkohol erfolgen, wobei auch die lipophilen Gruppen des Alkohols an den lipophilen Aminosäureradikale haften können. Damit ist auch verständlich, daß eine echte Stabilisation nur durch solche organischen Stoffe erreichbar ist (Propylalkohol, Allylalkohol), die einen großen Anteil an lipophilen Gruppen haben; jedenfalls muß der organische Stoff auch im Wasser gut löslich sein. Diese Schlußfolgerung wurde durch kryoskopische Messungen bestätigt[11]). Es wurde gezeigt, daß Propylalkohol viel mehr an die Proteinteilchen adsorbiert wird als Äthyl- oder Methylalkohol.

Bei der Stabilisation durch organische Stoffe und Salze ist die Konzentration des Salzes von sehr großer Bedeutung, und das p_H spielt nur eine untergeordnete Rolle. Die Stabilisation ist nur durch große Salzkonzentration erreichbar. E. Graf[12]) zeigte, daß Neutralsalze an Kasein um so mehr adsorbiert werden, je höher die Alkoholkonzentration ist. Vom Verfasser wurden schon im Jahre 1928 die Gedanken ausgesprochen[13]),

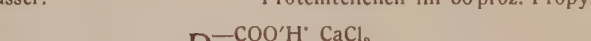
[3]) B. Jirgensons, Kolloid-Z. **61**, 41 (1932).
[4]) Nicht veröffentlichte Versuche.
[5]) A. Janek, B. Jirgensons, Kolloid-Z. **41**, 40 (1927).
[6]) B. Jirgensons, Biochem. Z. **257**, 432 (1933) und nicht veröffentlichte Versuche.
[7]) R. Willstätter, E. Waldschmidt-Leitz, Ber. Dtsch. chem. Ges. **54**, 2988 (1921).
[8]) O. Lutz, B. Jirgensons, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 448 (1930); **64**, 1221 (1931).
[9]) H. J. Almquist, D. M. Greenberg, J. biol. Chem. **105**, 519 (1934); B. Jirgensons, Biochem. Z. **246**, 219 (1932); **257**, 427 (1933).
[10]) Wo. Pauli, E. Valkó, Kolloidchemie der Eiweißkörper (Dresden und Leipzig 1933).
[11]) B. Jirgensons, Kolloid-Z. **46**, 114 (1928).
[12]) E. Graf, Kolloid-Beih. **46**, 229 (1937).
[13]) Loc. cit. 11.

daß die Stabilisation durch Bildung von Komplexen Mizelle-Salz-Nichtelektrolyt zu erklären ist. Man kann auch an die Bildung von Salzdipolen denken: Unter Einfluß von organischem Stoff, der eine kleine Dielektrizitätskonstante hat, werden die mittleren Abstände der Salzionen sehr klein, wobei stark polare Salzdipole entstehen können. Diese Salzdipole können die Mizellen stark solvatisieren und auch durch Aufladung schützen.

Schematisch kann man also die Stabilisationseffekte in der folgenden Weise sich vorstellen:



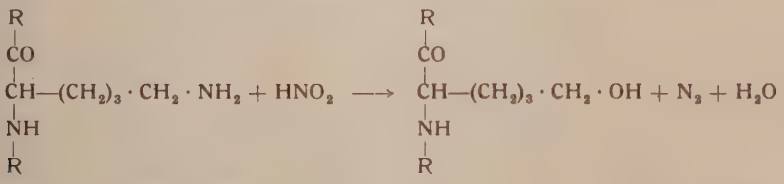
Proteinteilchen im Wasser. Proteinteilchen im 50 proz. Propylalkohol.



Proteinteilchen im 50 proz. Propylalkohol + $CaCl_2$.

In dieser Mitteilung wird nun über weitere Versuche mit Desaminokasein und Abbauprodukten der Gelatine berichtet. Das Ziel der Versuche mit Desaminokasein war, zu klären, welchen Einfluß die Änderung der chemischen Zusammensetzung des Kolloids auf die Stabilität hat. Die Versuche mit den Abbauprodukten der Gelatine stehen im Zusammenhang mit den Untersuchungen über die Fällungstitration. Es ist schon lange bekannt, daß zwischen Teilchengröße und Stabilität quantitative Beziehungen bestehen. So zeigte z. B. S. Odén vor 30 Jahren[14]), daß amikroskopische Schwefelsole erst bei wesentlich größeren Salzkonzentrationen flockten als gröber disperse Sole, und die zunehmende Stabilität z. B. der Eiweiß-Spaltprodukte (Albumosen) gegenüber Fällungsmitteln beim Abbau von Eiweißkörpern ist noch länger bekannt[15]). Diese Beziehungen wurden in neuerer Zeit von verschiedenen Forschern näher untersucht[16]). Es besteht also die Möglichkeit, daß auch bei der Stabilisation eine Desaggregierung der Mizellen stattfindet, wenn solche und nicht echte Makromoleküle sich in den Lösungen befinden.

Interessant sind die Resultate mit dem Desaminokasein. Diese Substanz wurde durch Behandlung von Kasein mit salpetriger Säure hergestellt[17]). Die Analysen bestätigten die Ergebnisse anderer Forscher, daß bei der Desaminierung hauptsächlich nur die freien ε-Aminogruppen der Lysinradikale von HNO_2 angegriffen werden, laut dem Schema:



Bei der Desaminierung erfolgt auch ein hydrolytischer Abbau, aber nur in sehr geringem Maße. Chemisch unterscheidet sich Desaminokasein vom Kasein nur dadurch, daß die freien Aminogruppen auf Hydroxylgruppen umgetauscht sind. Das bedeutet aber, daß die Mizellen nicht mehr in der Zwitterionenform, sondern nur als einsinnig negativ geladene Gebilde in den Lösungen sich befinden.

Was geschieht nun mit den kolloidchemischen Eigenschaften bei solcher Umwandlung? Erstens wurde eine starke Zunahme der Viskosität beobachtet. Während die Kaseinlösungen (Natriumkaseinat) relativ kleine spezifische Viskosität haben, ist die η_{sp} der Lösungen des Desaminokaseins (Natriumdesaminokaseinat) 5- bis 10 mal höher. Desaminokasein quillt in verdünntem NaOH stark und schon 0,5—1 proz. frische Lö-

[14]) Siehe die Zusammenfassung bei S. Odén, Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsaliensis IV, **3**, Nr. 4 (1913).

[15]) Vgl. z. B. O. Kestner, Chemie der Eiweißkörper, 4. Auflage (1925), 98, 146 usw.

[16]) H. Staudinger, W. Heuer, Z. physik. Chem. Abt. A **171**, 129 (1934); G. V. Schulz, B. Jirgensons, Z. physik. Chem., Abt. B **46**, 105 (1940); E. H. Lovell, H. Hibbert, J. Amer. chem. Soc. **61**, 1916 (1939); E. Husemann, J. prakt. Chem. **158**, 163 (1941); B. Jirgensons, J. prakt. Chem. **159**, 303 (1942); Biochem. Z. **310**, 325 (1942); Kolloid-Z. **98**, 70 (1942).

[17]) B. Jirgensons, Milda Straumanis, Kolloidn. Schurnal (russ.) **7**, 129 (1941); M. S. Dunn, H. B. Lewis, J. biol. Chem. **49**, 343 (1921); **56**, 405 (1922); W. M. Sandström, Z. physiol. Chem. **34**, 1070 (1930).

sungen zeigen Strukturviskosität[18]). Es wurde vom Verfasser die Schlußfolgerung gezogen, daß bei der Desaminierung die Kaseinteilchen aufgelockert werden, wobei die korpuskularen Teilchen in fibrillare verwandelt werden. Es ist nun bemerkenswert, daß auch hinsichtlich der Koagulation durch organische Stoffe und Salze Desaminokasein einen merklichen Unterschied gegen Kasein zeigt. Im Falle der Koagulation durch Salz und möglichst geringe Konzentration eines Nichtelektrolyts ist Desaminokasein beständiger als Kasein. Das ist durch die einsinnige Aufladung sowie durch stärkere Solvatation leicht zu erklären. Interessant ist es aber nun weiter, daß die Stabilität bei der Koagulation durch große Konzentration der Salze und Nichtelektrolyte kleiner ist als im Falle des Kaseins. Eine Stabilisation ist wohl zu beobachten, aber die mit Salz und Nichtelektrolyt stabilisierten Gemische sind nicht sehr beständig. Das Desaminokasein hat also eine gewisse Ähnlichkeit mit der Gelatine oder Stärke (vgl. Fig. 1, 3 und 4), die bekanntlich auch fibrillare Teilchen haben. Es ist also sehr wahrscheinlich, daß die Stabilisationserscheinungen auch mit der Teilchenform im Zusammenhang stehen.

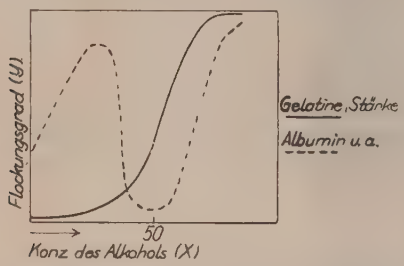


Fig. 1. Die Koagulation verschiedener lyophiler Sole durch große Salzkonzentration und ansteigende Mengen von Alkohol oder Azeton.

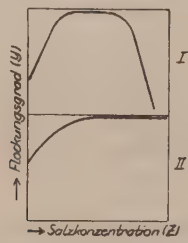


Fig. 2. Die Koagulation lyophiler Sole durch konstante Konzentration eines Nichtelektrolyts und wachsende Salzkonzentration.
I — Gelatine oder Stärke bei 30—40 Vol.-Proz. Alkohol oder Azeton. Kasein, Albumin, Hämoglobin bei 40—70 Vol.-Proz. Alkohol oder Azeton.
II — Gelatine oder Stärke bei 50—70 Vol.-Proz. des Nichtelektrolyts. Kasein, Albumin, Hämoglobin bei 20—40 Vol.-Proz. des Nichtelektrolyts.

[18]) Über Strukturviskosität vgl. Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **36**, 99 (1925); **47**, 176 (1929). Vgl. auch H. Freundlich, H. Neukirchen, H. Zocher, Kolloid-Z. **38**, 43 (1925).

Beschreibung der Versuche.

A. Desaminokasein und Kasein (als Natriumsalze). Verwendet wurde Kasein nach Hammarsten von der Firma E. Merck. Die Herstellung von Desaminokasein geschah folgendermaßen. 5 g Kasein wurde in 100 cm³ 0,1 n NaOH gelöst und bald nach der Auflösung mit 60 cm³ konzentrierter Essigsäure versetzt. Dann wurde tropfenweise unter ständigem Umrühren 20 cm³ einer 20proz. wässerigen Lösung von Natriumnitrit zugesetzt. Die Desaminierung erfolgte bei Zimmertemperatur und dauerte 30 Minuten. Das Desaminokasein fällt aus als weißer Niederschlag, der mit der Zeit eine schwach gelblichgraue Farbe annimmt. Das Gemisch wurde noch 1 Stunde bei Zimmertemperatur und 30 Minuten bei 40—50° gehalten. Das Desaminokasein wurde dann abfiltriert, mit warmem Wasser bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers gewaschen und zuletzt auf dem Filter mit Alkohol und Äther mehrmals übergossen. Das Präparat wurde 2 Stunden bei 80° getrocknet. Es wurde nun der Stickstoffgehalt im Desaminokasein und ganz gleich getrocknetem Kasein bestimmt. Die Bestimmungen nach Kjeldahl-Parnas-Wagner[19]) ergaben:

N im Kasein	14,39 Proz.
N im Desaminokasein	13,79 Proz.
Differenz	0,60 Proz.

Von zwei anderen Proben wurde die Differenz 0,53 Proz. erhalten. Die N-Bestimmungen nach Dumas ergeben:

N im Kasein	16,07 Proz.
N im Desaminokasein	15,36 Proz.
Differenz	0,71 Proz.

Bekanntlich enthalten im Kaseinmolekül nur die Lysinradikale freie NH_2-Gruppen[20]), die dann auch desaminiert werden können. Da Kasein 6 Proz. Lysin enthält[21]) und Lysin 19,17 Proz. N, so sollte Desaminokasein, falls die Reaktion nach dem oben angeführten Schema verläuft, um 0,57 Proz. N weniger haben als Kasein. Die Analysen des Verfassers ergaben etwas höhere Zahlen (die Analysen nach Dumas sind sicherer), was darauf hindeutet, daß bei der Bearbeitung auch eine geringe Hydrolyse stattgefunden hat, und die salpetrige Säure hat auch die bei der Hydrolyse neugebildeten Aminogruppen angegriffen.

In 0,02 n NaOH quillt Desaminokasein und geht allmählich in Lösung. 0,5—1proz. Lösungen sind rotbraun, verdünntere gelblich gefärbt. Im Ultramikroskop zeigt Desaminokasein ein Bild eines typischen lyophilen Sols mit sehr schwachem nicht differenziertem Tyndallkegel.

[19]) J. K. Parnas, Z. analyt. Chem. **114**, 261 (1938).

[20]) Ein kleiner Anteil der freien NH_2-Gruppen sind auch als Endgruppen der Polypeptidketten in dem Proteinmolekül repräsentiert.

[21]) C. L. A. Schmidt, The Chemistry of the Amino Acids and Proteins (Springfield, Ill. 1938).

Im Vergleich mit Kasein haben die Lösungen des Desaminokaseins eine sehr hohe Viskosität, die mit der Zeit fällt. So zeigten 4 Tage alte 0,5proz. Lösungen des Desaminokaseins eine spezifische Viskosität $\left(\frac{\eta-\eta_0}{\eta_0}\right) = 1{,}154$, während ebensolche Kaseinsole nur 0,199 hatten. Eine andere, 4 Tage alte 0,1 proz. Lösung des Desaminokaseins hatte $\eta_{sp}=0{,}320$, des Kaseins aber nur 0,025. Abgesehen davon, daß Desaminokasein einen stark ausgeprägten lyophilen Charakter hat, sind die Sole verhältnismäßig leicht durch mehrwertige Kationen fällbar. Unter Einfluß von Salz fällt auch die Viskosität stark (Tabelle I).

Tabelle I.

	η_{sp} bei 25°	
Desaminokasein 0,5 Proz. in 0,02 n NaOH ohne Salz	—1,150	klare Lösung
Desaminokasein 0,5 Proz. in 0,02 n NaOH + 0,01 Mol-Liter NaCl .	—0,705	klare Lösung
Desaminokasein 0,5 Proz. in 0,02 n NaOH + 0,002 Mol-Liter $CaCl_2$.	—0,572	klare Lösung
Desaminokasein 0,5 Proz. in 0,02 n NaOH + 0,005 Mol-Liter $CaCl_2$.	—0,265	klare Lösung
Desaminokasein 0,5 Proz. in 0,02 n NaOH + 0,010 Mol-Liter $CaCl_2$.	—0,186	sehr schwache Trübung

Die Flockungsversuche wurden in der üblichen Weise ausgeführt. In eine Reihe von Reagenzgläsern wurde eine bestimmte Menge der Sols, sowie Salz, Nichtelektrolyt und destilliertes Wasser zugegeben, vermischt und die Koagulation beobachtet. In der Regel wurden Reihen angestellt, wo die Konzentration des Kolloids und des Salzes konstant war und die Konzentration des Nichtelektrolyts variiert wurde, oder — wo die Konzentration des Nichtelektrolyts konstant war und die Salzkonzentration anstieg. Die Reihen bestanden meist aus 8—10 Reagenzgläsern. Die Reihen wurden 1 Tag beobachtet Das Gesamtvolumen einzelner Gemische in den Reihen war immer konstant (5,0 oder 10,0 cm^3).

Hinsichtlich der Fällungstitration, wo die Trübung in kurzer Zeitperiode beobachtet wird, ist es wichtig zu wissen, wie groß die Zeit der Trübungsbildung bei verschiedenen Bedingungen ist. Es konnte möglich sein, daß in einigen Fällen die Koagulation durch die zugesetzten Nichtlösungsmittel so langsam erfolgt, daß auch bei langsamer Titration zu viel Nichtlösungsmittel zugesetzt wird, daß sich also die fällbare Substanz in übersättigter Lösung befinden könnte. Die Frage wurde mit Hilfe der Koagulationsreihen geklärt. Es wurde gefunden, daß in dieser Hinsicht ein gewisser Unterschied zwischen den einfachen Alkoholen und dem Azeton besteht. Während im Falle der Alkohole die Koagulation oft sehr stetig zustande kommt, kann man mit Azeton die Koagulationskonzentration viel rascher und zuverlässiger bestimmen. Deshalb wurde auch für die Fällungstitrationen der Abbauprodukte von Proteinen Azeton und nicht z. B. Äthylalkohol genommen.

In der Tabelle II ist die Koagulation eines 0,05proz. Desaminokaseins durch Azeton sichtbar (0 — klar, keine Trübung, + schwach trüb, +++ vollständig ausgeflockt).

Tabelle II. Die Koagulation des Desaminokaseins durch 0,1 Mol i. L. NaCl und ansteigende Konzentration des Azetons.

Vol.-Proz. Azeton	0	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0	70,0	80,0
Nach 5 Minuten .	0	0	0	0	0	0	+	++	(+)++
Nach 60 Minuten .	0	0	0	0	0	0	(+)+	+++	+++
Nach 24 Stunden .	0	0	0	0	0	0	+++	+++	+++

Diese Resultate zeigen unter anderem die große Ähnlichkeit des Desaminokaseins mit der Gelatine (vgl. Fig. 1) und den Unterschied vom Kasein.

In Fig. 3 ist ferner die Koagulation des Desaminokaseins durch Kalziumchlorid und Äthylalkohol sowie Azeton, im Vergleich zu Kasein sichtbar (Flockungsgrad beobachtet 24 Stunden nach Vermischung). Während Kasein ein deutliches Flockungsminimum zeigt, ist beim Desaminokasein unter gleichen Bedingungen keine Stabilisation durch große Salz- und Nichtelektrolytkonzentration zu beobachten. Es ist nur eine vorübergehende schwache Stabilisation kurz nach Zusammensetzung der Gemische sichtbar. Eine echte Stabilisation bei Desaminokasein ist nur durch n-Propylalkohol und Kalziumchlorid (oder

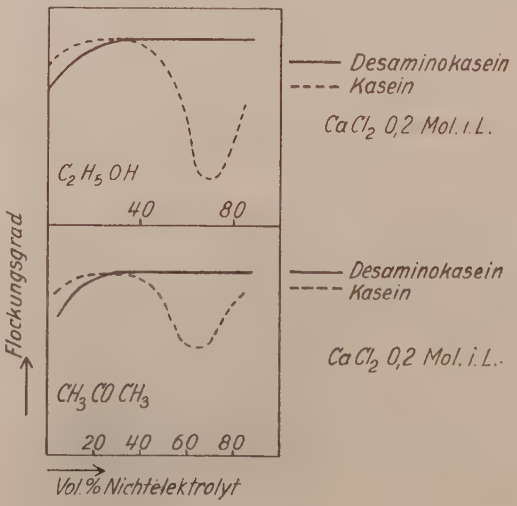


Fig. 3. Desaminokasein und Kasein. Flockungsgrad 24 Stunden nach der Zusammensetzung der Gemische.

ähnlichen Elektrolyt) erreichbar; aber auch dann ist die Stabilisationszone viel schmaler als beim Kasein, und die Gemische sind nicht so beständig wie die entsprechenden Sole des Kaseins (Fig. 4, Beobachtungen 24 Stunden nach Herstellung der Gemische).

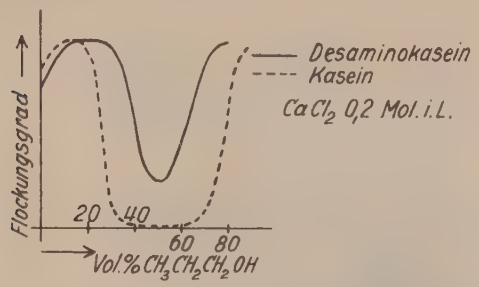


Fig. 4. Desaminokasein und Kasein, Koagulation durch Propylalkohol und $CaCl_2$ (24 Stunden nach Zusammensetzung).

B. Abbauprodukte der Gelatine. 10 g Gelatine („Golddruck") wurde in dest. Wasser 1 Tag gewaschen, dann 1 Tag bei niedriger Spannung und 2 Tage bei 120 Volt elektrodialysiert. Die Gelatine wurde nachher in heißem Wasser aufgelöst, bis zu 2 Proz. mit dest. Wasser verdünnt und im ausgekochten Jenaer Kolben mit Rückflußkühler gekocht. Dabei erfolgt ein thermolytischer Abbau der Gelatine[22]). Nach bestimmten Zeitperioden wurden aus dem Thermolysat Proben genommen und untersucht. In einer anderen Arbeit[23]) wurden durch Fällungstitration die Micellargewichte der Abbauprodukte bestimmt. Es wurde festgestellt, daß das in diesen Versuchsreihen verwendete Abbauprodukt I ein Micellargewicht von 31600 hatte, ein durch weitgehenden Abbau gewonnenes Abbauprodukt III aber nur 8900. Das p_H dieser Sole sowie die nicht abgebaute Gelatine war fast gleich (5,32 bis 5,38).

Die Resultate der Koagulation sind aus Fig. 5 zu ersehen (Flockungszustand 24 Stunden nach Herstellung der Gemische). Die Trübung kommt oft nur sehr stetig zutage, weshalb auch Propylalkohol als Fällungsmittel bei der Untersuchung der Abbauprodukte der Gelatine durch Fällungstitration nicht geeignet ist.

Aus der Fig. 5 ist ersichtlich, daß die Stabilität der Abbauprodukte gegen Einfluß von Propylalkohol und Salz mit dem Abbaugrad wächst. 0,2 Proz. Gelatine kann man schon durch 50 Vol.-Proz. Propylalkohol und Salz koagulieren, das Abbauprodukt I nur durch 55—60 Vol.-Proz., und das Abbauprodukt III ist nur durch 70 Vol.-Proz. Propanol und Salz fällbar.

[22]) Vgl. O. Gerngroß, Graf O. Triangi, P. Köppe, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 1606 (1930).
[23]) B. Jirgensons, J. prakt. Chem. **160**, 21 (1942).

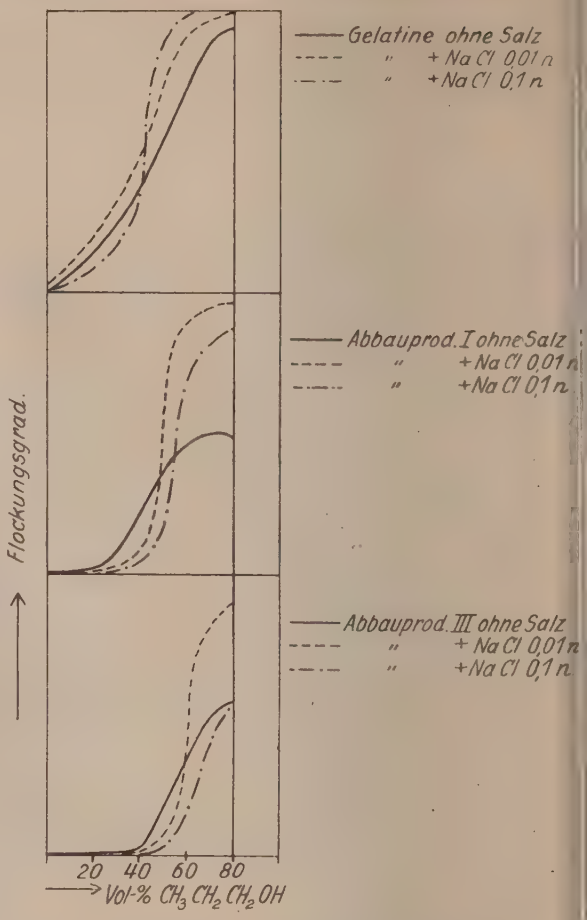


Fig. 5. Abbauprodukte der Gelatine, Koagulation durch Propylalkohol und NaCl (Flockungsgrad 24 Stunden nach Zusammensetzung).

Zusammenfassung.

Desaminokasein und Kasein sowie einige Abbauprodukte der Gelatine wurden durch organische Stoffe und Salze koaguliert. Das Desaminokasein, das die Eigenschaften eines stark solvatisierten Kolloids hat, ist durch kleine Salzkonzentrationen und wachsende Mengen von Alkohol oder Azeton schwerer fällbar als Kasein. Durch große Salzkonzentrationen und 50—60 Vol.-Proz. Alkohol oder Azeton ist eine schwächere Stabilisation als beim unveränderten Kasein zu beobachten. Die Abbauprodukte der Gelatine sind durch Propylalkohol und Salz schwerer fällbar als die nicht abgebaute Gelatine. Es wurde die Schlußfolgerung gezogen, daß die Sensibili-

sations- und Stabilisationseffekte unter anderem auch von der Teilchengröße und von der Teilchengestalt abhängig sind.

* * *

Dem Vorstand des Analytischen Laboratoriums, Herrn Prof. Dr. chem. M. Straumanis, dankt Verfasser für das große Entgegenkommen, das er ihm während der Ausführung dieser Arbeit gezeigt hat.

Über die sphäritische Natur der Stärkekörner.

Von A. Wieler (Aachen). (Eingegangen am 19. Februar 1942)

In neuerer Zeit macht sich in der wissenschaftlichen Literatur bei Chemikern und Botanikern das Bestreben bemerkbar, das Stärkekorn als einheitliche chemische Verbindung anzusehen und aus der gesetzmäßigen Verknüpfung der Moleküle Aufbau und Wachstum der Stärkekörner zu erklären unter Ignorierung ihrer durch die mikroskopische Untersuchung festgestellten Organisation. So schreiben z. B. Meyer und Mark (5): „Man muß aber wohl annehmen, daß beim Wachstum des Stärkekorns von innen nach außen die Stärkeketten allmählich durch gerichtetes Anfügen von neuen Glukosemolekülen sich verlängern, so daß am Schluß die Amylopektinhülle dadurch zustande kommt, daß eine Art Vernähung der Reste zu einem unlöslichen Netzkolloid eintritt." Von botanischer Seite tritt für „chemical homogeneity" Badenhuizen ein (1). Damit auch kein Irrtum darüber aufkommen kann, was er darunter versteht, fügt er noch hinzu, „and generally accepted substances as amylose and amylopektin do not exist". Und auf den Erfolg seiner Forschung in diesem Sinne weist er hin mit den Worten: „We will find that everything points to the fact that the starchgrain may be looked upon as a chemically homegeneous product."

Diese Beispiele mögen zur Charakterisierung dieser Richtung genügen. Es wird hier versucht, mit chemischen Methoden ein Problem biologischer Natur zu lösen. Es ist das ein gewagtes Unternehmen, da bei biologischen Dingen doch in erster Linie das gelten muß, was man sehen kann. Läßt man das aus dem Auge, kann man leicht in Irrtümer verfallen; denn schließlich muß doch auch die chemische Forschung von einer Basis ausgehen, die die mikroskopische Forschung geschaffen hat. So nehmen Meyer und Mark, augenscheinlich in Übereinstimmung mit Arth. Meyer (4) an, daß die Stärkekörner durch Apposition wachsen, da sie von innen nach außen wachsen sollen. Diese Annahme müssen sie auch machen; denn die Stärkebildung muß im engsten Kontakt mit dem Plasma der Plastiden stehen, da dies die Stärkeketten zu produzieren hat. Wenn sich nun herausstellen würde, daß die Stärkekörner nicht von innen nach außen wachsen, sondern umgekehrt, wie es nach Naegeli (6) sein soll, dann würde das ganze Gedankengebäude von Meyer und Mark in sich zusammenbrechen. Demnach muß doch die mikroskopische Forschung das letzte Wort sprechen. Ich werde im folgenden zeigen, daß sie noch nicht abgewirtschaftet hat, und daß man mit ihrer Hilfe zu einer befriedigenden Lösung des Stärkeproblems kommen kann.

Unsere grundlegende Kenntnis von den Stärkekörnern verdanken wir den umfassenden Untersuchungen von Nägeli (6). Die von ihm festgestellten Tatsachen über den Bau der Stärkekörner bestehen heute noch zu recht. Er hat festgestellt, daß die Stärkekörner von außen nach innen wachsen, daß die äußerste Schicht die erste und älteste ist, und wenn sie erst einmal vorhanden ist, stellt das Korn eine Blase dar, innerhalb der sich die Ablagerung der Stärkesubstanz vollzieht. Diese Stärkeablagerung ist geschichtet; die Schichten werden von außen nach innen immer wasserreicher. Substanzreiche und stark lichtbrechende Schichten wechseln regelmäßig mit substanzärmeren und schwächer lichtbrechenden Schichten. Nägeli hat viel Scharfsinn darauf verwandt das Zustandekommen der Schichtung zu erklären; trotzdem ist dieser Erklärungsversuch unzutreffend. Er stellte ferner fest, daß das Stärkekorn aus zwei verschiedenen Substanzen besteht, die sich durch ihr Verhalten gegen Jodpräparate unterscheiden. Die lösliche Granulose färbt sich mit Jod blau, die andere Substanz verhält sich ähnlich wie Zellulose. Er hat sie deshalb als Stärkezellulose bezeichnet. Es sind beides keine scharf umschriebenen chemischen Begriffe; man hat sie heute durch Amylose und Amylopektin ersetzt. Da die Stärkekörner durch Intussuszeption wachsen sollen, gehen die Stärkemoleküle nicht direkt aus dem Plasma der Plastiden hervor, sondern aus einer Lösung, die in den Plastiden erzeugt wird und in das Stärkekorn eindringt. Hier entsteht aus ihr die feste Stärke-

substanz. Über die Beschaffenheit dieser Lösung hat Nägeli nur Vermutungen geäußert. Man kann die Frage auch heute noch nicht beantworten.

Als Mangel an der Nägeli'schen Darstellung empfindet man es, daß er das Stärkekorn freilich als Blase betrachtet, aber nicht zeigt, wie die erste Schicht, die doch gleichsam die Membran bilden soll, entsteht. Soll das Korn eine Blase sein, so dürfte man als erstes das Auftreten einer Hülle erwarten. Wenn auch dieser Nachweis fehlt, so werden die Beobachtungen von Nägeli doch nicht hinfällig; denn es läßt sich diese Lücke ausfüllen. Es ist tatsächlich eine Hülle vorhanden. Bei sorgfältiger Beobachtung kann man sie mit starken Vergrößerungen ohne weiteres an den Körnern erkennen. Da hier leicht optische Täuschungen unterlaufen können, sind Verfahren zum objektiven Nachweis erforderlich. Färbt man die Körner etwa mit einem roten Farbstoff und legt sie in eine Tuschelösung, dann erscheint die Hülle farblos zwischen dem Rot der Stärke und dem Schwarz der Tusche. Sehr deutlich tritt die Hülle hervor bei Behandlung der Körner mit Kalilauge oder Formalinlösung. In der letzteren konnte man außerdem noch eine sehr beweisende Beobachtung an der Kartoffelstärke machen; es löste sich vielfach die äußerste Schicht von der Hülle los und bog sich nach innen, so daß jetzt die Hülle als feines Häutchen sichtbar wurde. Analoge Beobachtungen ließen sich auch an den Stärkekörnern von Oxalis stricta, Adoxa moschatellina und Glycyrrhiza glabra bei Behandlung mit verdünnter Kalilauge machen. Die Hülle erscheint als weißer Saum, wenn man die Körner mit Phenol nach der Vorschrift von Küster (3) zum Nachweis von Kieselsäure behandelt, während die Stärkesubstanz, da sie kieselsäurehaltig ist, rötlich aufleuchtet. Man kann die Hülle auch in denjenigen Fällen deutlich sehen, wo Körner zu Ketten oder anderen Figuren verbunden sind; denn gerade durch ihre Hüllen verkleben sie miteinander (10). An dem Vorhandensein einer Hülle kann demnach nicht gezweifelt werden. Man darf also mit vollem Recht das Stärkekorn als eine Blase ansprechen. Allerdings gehört dazu noch der Nachweis, daß die Hülle bei Bildung des Stärkekorns und nicht etwa nach seiner Fertigstellung auftritt. Nach Nägeli beginnt das Stärkekorn als kleines kugeliges oder rundes Gebilde. Man kann an diesem die Hülle noch deutlicher sehen als an den großen Körnern. Bei Untersuchung ganz jugendlicher Stärkekörner der weißen Bohne ließ sich folgendes feststellen. Das Korn hatte ovale Form mit einem Längsdurchmesser von 12 μ. An ihm war die Hülle und eine schmale, derselben unmittelbar angelagerte, stark lichtbrechende Schicht Stärkesubstanz zu sehen. Der übrige Raum der Blase war mit einer diffusen Masse erfüllt, die sich mit Jod blau färbte, während die Schicht, die die Hülle auskleidete, ungefärbt blieb. Schon in diesem Entwicklungsstadium sind im Stärkekorn zwei verschiedene Stoffe vorhanden. Hieraus geht hervor, daß die äußerste Stärkeschicht die älteste ist, was auch bestritten wurde, und daß sie eine substanzreiche Schicht ist. Spätere Schichten werden innerhalb dieser ersten Schicht gebildet (9). Demnach ist die Hülle vorhanden, wenn die Stärkeablagerung beginnt.

Da das Stärkekorn als Blase beginnt, können wir einen Schluß auf seine Entstehung machen. Es ist eine Traube'sche Zelle (7), die Hülle eine Niederschlagsmembran. Wir müssen uns also vorstellen, daß das Stärkekorn aus zwei verschiedenen Verbindungen hervorgeht, die in der Plastide erzeugt werden. Indem die beiden Lösungen zusammentreffen, entsteht eine Niederschlagsmembran, die zunächst die beiden Lösungen voneinander trennt; dann diffundiert die eine Lösung durch die Membran zu der eingeschlossenen, und hier entsteht ein Niederschlag, der zunächst als schmale Stärkeschicht sichtbar wird. Das Stärkekorn ist also ein Sphärit, wie ich derartige Bildungen früher in dieser Zeitschrift beschrieben habe (8). Bei fortgesetztem Eindringen der Lösung wird sie tropfenweise gefällt; es entstehen wieder Sphärite, Mikrosphärite. Sie legen sich aneinander und bilden Schichten, indem sie in die eckige Form übergehen. Die Bildung der Kuben mag durch den gegenseitigen Druck der Sphärite bewirkt werden. Es ist aber auch möglich, daß sie dadurch entstehen, daß das in der Hülle eingeschlossene Kohlehydrat auskristallisiert. Die Polarisationserscheinungen der Stärkekörner sprechen hierfür. Daß behäutete Kristalle vorkommen, habe ich für anorganische Verbindungen gezeigt (8) und wird durch die Proteinkristalle bewiesen, die eine Hülle besitzen.

Die Blasennatur der Stärkekörner haben auch Heß und Rabinowitsch (2) festgestellt. Sie haben in 40proz. Alkohol gekochte Stärke auf ihre Elastizität und Festigkeit untersucht und kinematographische Aufnahmen gemacht. Weiter haben sie ein einzelnes Korn mit dem Mikromanipulator angestochen. „Die Haut zeigte in hohem Maße elastische Eigenschaften. Sie läßt sich zwischen den Nadeln des Manipulators auf ein Mehrfaches ihrer ursprünglichen Länge dehnen und nimmt beim Loslösen ihre ursprüngliche

Form wieder an." Die Verfasser machen noch folgende Bemerkung über die Haut. „Die doppelte Begrenzungslinie könnte darauf hindeuten, daß die Haut des Stärkekorns eine erhebliche Dicke hat, so daß die beiden Konturen im Dunkelfeld deren Begrenzung nach innen und außen darstellen würden. Möglicherweise handelt es sich aber auch um zwei Membranen, die den kolloidflüssigen Inhalt umgeben." Die doppelte Membran ist die Hülle und die äußerste Stärkeschicht. Der Inhalt der Blase tritt bei Anstechen als Wolke unter Druck aus und zeigt Brown'sche Bewegung, aber sie besteht nicht nur aus diesen schwingenden Teilchen, sondern außerdem noch aus einer Masse mit innerer Struktur. „Der Charakter der Wolke läßt sich am besten so formulieren, daß diese aus einem elastischen Grundmagma besteht, in dem die schwingenden Teilchen suspendiert sind." Dies Grundmagma entspricht den verklebten Wänden meiner Waben, die Teilchen mit Brownscher Bewegung ihrem Inhalt.

Die Schichtung kommt durch die seitliche und radiale Aneinanderlagerung der Kuben oder Waben zustande. Die hellen, stark lichtbrechenden Schichten sind die tangentialen Wände der Waben, die mit ihrem Inhalt einen matteren Eindruck machen. Da die Waben durch radiale Wände voneinander getrennt sind, machen die matteren Schichten einen gekammerten Eindruck.

Da die Struktur der Stärkekörner aus Mikrosphäriten hervorgegangen ist, besteht die Möglichkeit, sie wieder in diese aufzulösen. Läßt man konz. Schwefelsäure einwirken, so wird an den kompakten Stellen des Korns der seitliche Zusammenhang der Waben in den Schichten gelockert, und es treten die Waben der hintereinander liegenden Schichten, indem sie quellen, in radialen Reihen auf. Hatte man vorher mit Jod gefärbt, erscheinen die Waben mit blauem Inhalt und farbloser Hülle. Bei fortgesetzter Einwirkung der Säure wird auch der Zusammenhang in den Reihen gelöst. Die Isolierung der Waben, die mit Abrundung verbunden ist, tritt in den weniger kompakten Teilen des Korns schon viel eher auf.

Die im Vorstehenden dargelegte Entstehung der Struktur der Stärkekörner wirkt dadurch noch überzeugender, daß sich zeigen läßt, daß sie in ihrem Bau vollständig mit dem Aufbau der anorganischen Sphärite übereinstimmen. Im allgemeinen sind diese sehr klein, aber gelegentlich finden sich auch welche von der Größe der Stärkekörner. So hatte ich Gelegenheit, solche von Zinkphosphat und Zinkkarbonat zu untersuchen (10). Sie verhielten sich vollständig gleich. Die Übereinstimmung zwischen diesen Sphäriten und den Stärkekörnern ist frappierend. Der äußere Teil des Niederschlages, der sich an die Hülle anschließt, ist geschichtet, die matten Schichten sind gekammert wie bei den Stärkekörnern. Der innere Teil zwischen diesen Schichten und dem restierenden kleinen Blasenraum zeigt die Waben mehr abgerundet und in radialer Anordnung, so daß man von einer faserig-wabigen Struktur sprechen kann. Bei manchen Stärkearten kommt diese Teilung in eine Schichtung und eine faserig-wabige Partie auch vor, so daß also auch in dieser Hinsicht vollständige Übereinstimmung herrscht. Der restierende Blasenraum entspricht dem sogenannten Kern, der seiner Natur nach nichts anderes ist als der von Stärkesubstanz unausgefüllt gebliebene Blasenraum. Die Übereinstimmung zwischen den Stärkekörnern und den Zinksphäriten geht noch weiter, doch möchte ich darüber hinweggehen, da ich auch bei den Stärkekörnern nicht darauf eingegangen bin, um mich auf das absolut Notwendige zu beschränken. Ich will nur noch erwähnen, daß es bekannt ist, daß die Sphäriten analoge Polarisationserscheinungen zeigen wie die Stärkekörner. Da man sich vom Aufbau und von der Entstehung der Sphäriten als Traube'schen Zellen durch die Beobachtung Einblick verschaffen kann, hier der Niederschlag aus der Fällung der eindringenden Tropfen entsteht, so spricht die Übereinstimmung der Zinksphäriten mit den Stärkekörnern zugunsten der von mir vorgetragenen Auffassungen.

Sollte man trotz allem Bedenken gegen meine Erklärung der Entstehung und des Wachstums der Stärkekörner haben, so möge man auf eine glücklichere Lösung sinnen, an den Tatsachen ändert es aber nichts.

Zusammenfassung.

Das Stärkekorn geht aus einem Tropfen hervor, der sich mit einer Niederschlagsmembran umkleidet, es ist also eine Blase, in der die Ablagerung der Stärkesubstanz von außen nach innen erfolgt durch einen Niederschlag aus der eindringenden und eingeschlossenen Lösung. Die chemische Beschaffenheit dieser Lösungen ist noch unbekannt. Die Stärkesubstanz besteht aus mindestens zwei verschiedenen chemischen Verbindungen. Das Dickenwachstum der Stärkekörner ist Intussuszeptions- und nicht Appositionswachstum. Alle Ansichten über die Entstehung der Stärkekörner, die sich auf Appositionswachstum gründen, sind infolgedessen unzutreffend. Das Stärkemolekül entsteht nicht durch die Tätigkeit des Protoplasmas, sondern rein mechanisch.

Schrifttum.

1. N. P. Badenhuizen, Growth and corrosion of the starch grain in conection with our present knowledge of the microscopical and chemical organization. Protoplasma **33**, 440 (1939).
2. Heß und Rabinowitsch, Kinematographische Quellungsanalyse im Dunkelfeld unter Verwendung des Mikromanipulators I. Über den Mechanismus der Quellung bei Zellulosefasern, Stärkekörnern und ähnlichen Gebilden. Kolloid-Z. **64**, 257 (1933).
3. E. Küster, Die anatomischen Charaktere der Chrysobaleen, insbesondere ihre Kieselablagerungen. Bot. Zbl. **69** (1897).
4. Arthur Meyer, Untersuchungen über die Stärkekörner (Jena 1895).
5. Kurt H. Meyer und H. Mark, Der Aufbau der hochpolymeren Naturstoffe (Leipzig 1930).
6. C. Nägeli, Die Stärkekörner. Pflanzenphysiologische Untersuchungen von Nägeli und Cramer (Zürich 1858), Heft 2.
7. Moritz Traube, Gesammelte Abhandlungen (Berlin 1892).
8. A. Wieler, Über Sphärite. Kolloid-Z. **70**, 79 (1935).
9. A. Wieler, Ein Beitrag zur Entwicklungsgeschichte der Stärkekörner. Protoplasma **30**, 139 (1938).
10. A. Wieler, Die Sphäritnatur der Stärkekörner und einiger anorganischer Verbindungen. Protoplasma **31**, 370 (1938).

Aus dem Hauptlaboratorium der Vedag, Vereinigte Dachpappenfabriken A. G. Schkeuditz.

Dielektrische Messungen an Bitumen und verwandten Stoffen. I.

Von H. Walther (Schkeuditz). (Eingegangen am 10. Januar 1942)

Einleitung.

Für die Nomenklatur bituminöser Stoffe gelten in Deutschland die folgenden auszugsweise wiedergegebenen Bezeichnungen[1]):

Bitumen und verwandte Stoffe.

A. Bitumen (in der Natur vorgebildet):
   I. Größtenteils verseifbar, z. B. Montanwachs.
   II. Größtenteils unverseifbar, z. B. Rückstände aus der Destillation des Erdöls, Asphalte.

B. Verwandte Stoffe:
   I. Teere und Teerpeche, z. B. Braunkohlenteer und -pech, Steinkohlenteer und -pech.
   II. Raffinationsrückstände, durch chemische Behandlung der unter A und B, I angeführten Stoffe erhalten, z. B. Säureharze aller Art.

Die vorliegenden Untersuchungen beziehen sich nur auf Steinkohlenteere und Steinkohlenteerpeche und Rückstände aus der Destillation vorwiegend mexikanischer Erdöle, wie sie hauptsächlich als bituminöse Bauhilfsstoffe verwendet werden.

Erdölbitumen und Steinkohlen-Teerpech sind, obgleich sie zu gleichartigen Zwecken verwendet werden, Stoffe von ausgeprägter Eigenart, deren chemischer Aufbau und physikalische Eigenschaften erheblich voneinander abweichen. Das Bitumen hat sich im Laufe langer Zeiträume und bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen gebildet und wird durch die Aufarbeitung des Erdöls kaum verändert Seine Bestandteile sind komplizierte, nur zum geringen Teil unzersetzt destillierbare aliphatische und zyklische Verbindungen. Das mikroskopische Bild der meisten Bitumen ist optisch leer, dagegen zeigt das Dunkelfeldbild (Fig. 1) das Vorhandensein von Ultramikronen.

Fig. 1

Über den kolloidchemischen Aufbau des Bitumens herrschen verschiedene Auffassungen. Nellensteyn[2]) betrachtet es als ein stark geschütztes lyophobes Sol und unterscheidet drei Gruppen von Bestandteilen:

[1]) Henglein, Grundriß der chemischen Technik (Berlin 1936), 448.

[2]) Nellensteijn und Loman, Asfaltbitumen en Teer (Amsterdam 1932).

1. Das Medium.
2. Den lyophilen Anteil als schützenden Bestandteil.
3. Den lyophoben Anteil, die aus elementarem Kohlenstoff bestehenden Ultramikronen.

Mack[3]) unterscheidet ebenfalls drei Hauptbestandteile, und zwar die in Petroläther unlöslichen Asphaltene, Asphaltharze und ölige Bestandteile. Dabei werden die Asphaltharze als Zwischenprodukte der Bildung von Asphaltenen durch Oxydation von Ölen aufgefaßt. Die chemischen Eigenschaften der Asphaltene und Asphaltharze deuten darauf hin, daß sie polyzyklische Verbindungen sind, die Sauerstoff oder Schwefel in Brücken- oder heterozyklischer Bindung enthalten. Nach Mack ist deshalb Bitumen ein lyophiles Sol, in dem die Asphaltene den dispersen Anteil bilden und die Mischung aus Ölen und Asphaltharzen das Dispersionsmittel. Für die vorliegenden Untersuchungen ist die Auffassung Mack's von Interesse, daß die Asphaltene bei Temperaturen von etwa 120° und darüber echt gelöst sind und sich mit sinkender Temperatur assoziieren; bei 25° ist der Assoziationsfaktor etwa 2. Nach Blokker[4]) ist das Bitumen ebenfalls ein lyophiles System, und zwar ein gemischtes Isogel, dessen disperser Anteil je nach der stärker oder schwächer ausgeprägten aromatischen Natur des Micellkerns oder des Dispersionsmittels größere oder geringere Mengen des Mediums durch Solvatation bindet.

Die für die Herstellung von Steinkohlenteeren und -pechen verwendeten Rohteere entstehen bei Temperaturen von 1000 bis 1400°, wobei eine Spaltung und Umbildung der komplizierten in der Steinkohle ursprünglich vorhandenen Verbindungen eintritt. Das Steinkohlenteerpech ist deshalb ein äußerst kompliziertes Gemisch aromatischer Verbindungen. Es gibt zahlreiche Ansätze, um eine gewisse Ordnung in diese unübersichtliche Zusammensetzung zu bringen. Die meist vorgenommene Unterteilung in Gruppen nach der Löslichkeit der Pechbestandteile in verschiedenen Lösungsmitteln ist wenig aufschlußreich. Fruchtbarer ist die Betrachtung des Steinkohlenteerpeches als eines kolloiden Systems verschiedener Anteile[5]), von denen folgende unterschieden und nachgewiesen werden können:

1. Ein suspendierter, aber größenordnungsmäßig nicht kolloider Anteil, dessen Teilchen unter dem Mikroskop als unregelmäßig geformte und zum kleinen Teil als kugelförmige Partikel

Fig. 2

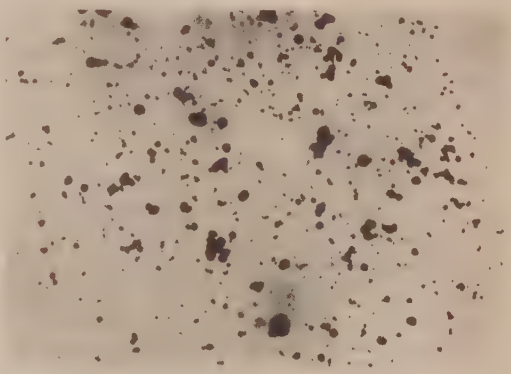


Fig. 3

Fig. 4

[3]) Mack, J. physic. Chem. **36**, 2901.
[4]) Blokker, De Ingenieur **53**, 1 (1938).
[5]) Šimek, Brennstoff-Chemie **17**, 384 (1936).

sichtbar sind. Es handelt sich dabei zum größten Teil um unlösliche Kohlenwasserstoffe mit geringem Wasserstoffgehalt und nicht um freien Kohlenstoff, wie die früher übliche Bezeichnung vermuten ließ (vgl. Fig. 2 und 3).

2. Ein Anteil mit kolloiddispersen Teilchen, die nach schonender Entfernung des gröber dispersen Anteils mikroskopisch bei Dunkelfeldbeleuchtung erkennbar sind (vgl. Fig. 4).

3. Ein Ölanteil, der auch im Ultramikroskop keine dispersen Teilchen mehr zeigt.

Es ist aus vielen Beobachtungen bei Alterungs- und anderen Erscheinungen anzunehmen, daß zwischen den drei Anteilen Übergänge bestehen, daß also Teile der Ölkomponente bei geeigneter Behandlung in den dispersen Anteil übergehen können und daß innerhalb dieses Anteils wieder Verschiebungen in Richtung auf gröbere und schwerer peptisierbare Teilchen möglich sind[6]). Bei höherer Temperatur werden ferner kolloiddisperse Teilchen je nach ihrer Löslichkeit im Dispersionsmittel molekulardispers verteilt werden, so daß der Gehalt an kolloiden Anteilen abnimmt. Für die weiteren Erörterungen wird das Steinkohlenteerpech auch als ein lyophiles Gel betrachtet, dessen disperser Anteil aus Micellen besteht, deren Kernaggregate hochmolekulare aromatische Kohlenwasserstoffe sind und die Teile des öligen Mediums zu binden vermögen. Je nach der stärkeren oder schwächeren Solvatation, die sowohl durch die Natur des Micellkerns als auch der Moleküle des Dispersionsmittels bedingt ist, können die Eigenschaften der Steinkohlenteerpeche in weiten Grenzen schwanken.

Es ist einleuchtend, daß bei mehrkomponentigen Systemen mit so komplizierter chemischer Zusammensetzung, wie Bitumen und Steinkohlenteerpech, chemische Untersuchungsmethoden oft versagen müssen, zumal auch schon thermische Einwirkungen bei der Vorbereitung der Analyse zu einer Verschiebung innerhalb der Komponenten führen können. Zur Beurteilung der Stoffeigenschaften werden deshalb hauptsächlich physikalische Methoden verwendet, und zwar im wesentlichen auf die Bedürfnisse der Praxis zugeschnittene Ermittlung konventioneller Viskositätswerte und ihre Temperaturabhängigkeit. Dazu gehört die Feststellung von Erweichungspunkten, Penetrationsmessungen, Auslaufzeiten aus genormten Kapillaren, Fließversuche und Duktilitätsbestimmungen. Exakte physikalische Methoden haben bisher wenig Eingang gefunden.

[6]) Walther, Vedag-Buch 1936, 147.

Bei früheren Untersuchungen[7, 8, 9]) wurde nun festgestellt, daß die beiden Stoffgruppen Erdölbitumen und Steinkohlenteer bzw. -pech deutliche Unterschiede im Zahlenwert ihrer Dielektrizitätskonstanten (im folgenden als DK bezeichnet) und in deren Temperaturabhängigkeit zeigen. Die Ergebnisse solcher physikalischer Messungen und ihre Folgerungen wurden nach folgenden Gesichtspunkten zusammengefaßt:

I. Die Dielektrizitätskonstante bituminöser Stoffe.
   1. DK-Bestimmungen an Erdölbitumen und Steinkohlenteeren und -pechen.
   2. Bitumenbestimmung in Steinkohlenteeren und -pechen durch DK-Messungen.
   3. Bituminöse Mischkörper.

II. Anomale dielektrische Dispersion bei Steinkohlenteerpechen.

III. Zusammenhänge zwischen anomaler Dispersion und Viskosität bei Steinkohlenteerpechen.

Für die Auswahl des behandelten Stoffes, für die Ausarbeitung von Analysenmethoden und die sonstige Auswertung der Messungen waren in erster Linie Betriebserfordernisse maßgebend.

I. Die Dielektrizitätskonstante bituminöser Stoffe.

1. DK-Bestimmungen an Erdölbitumen und Steinkohlenteeren und -pechen. Die Dielektrizitätskonstante wurde durch Kapazitätsmessungen mit dem Dielkometer Type K 35 der Firma Haardt & Co. A. G. bestimmt. Das Dielkometer[10, 11]) arbeitet bekanntlich nach dem Überlagerungsprinzip, d. h. es enthält zwei miteinander lose gekoppelte Hochfrequenzsender, deren Schwingungen sich in einem Empfängerkreis überlagern. Die Frequenz des einen Senders ist konstant, die des anderen wird im Verlauf der Messungen auf eine Oberschwingung von $2 \cdot 10^6$ Hertz (150 m) abgestimmt. Aus der zu dieser Abstimmung erforderlichen Verstellung der Drehkondensatoren ergibt sich in einfacher Weise die DK der in einer Meßzelle untergebrachten und in

[7]) Walther, Mitteilung aus der Dachpappen-Industrie 1938, 104.
[8]) Walther, Mitteilung aus der Dachpappen-Industrie 1939, 144.
[9]) Walther, Mitteilung aus der Dachpappen-Industrie 1939, 157.
[10]) Ebert, Angew. Chem. 47, 305 (1934).
[11]) Ebert und Waldschmidt, Chem. Fabrik 7, 180 (1934).

den Schwingungskreis als Dielektrikum geschalteten Probesubstanz. Als Meßzelle für Messungen bei Raumtemperatur wurden Eintauchzellen nach Fig. 5 verwendet, bei denen die beiden Kondensatorbelegungen abwechselnd als Zinken der gabelförmigen Zelle ausgebildet waren. Für Messungen in einem größeren Temperaturbereich wurden verschiedene Zellen nach Fig. 6 benutzt, deren Luftkapazität auch bei höheren Temperaturen genügend konstant blieb. Diese aus Metall bestehenden Zellen sind zweiteilig. Das Mantelgefäß nimmt das Untersuchungsmaterial auf, dessen zur Messung ausgenützte Menge durch den Isolierring des inneren stabförmigen Kondensatorteiles begrenzt wird.

Zunächst wurde an einer größeren Zahl handelsüblicher Bitumen und Steinkohlenteere und -peche die DK bei 25° ermittelt, vgl. Tabelle I und II. Dabei wurde für Bitumen der nach DIN 1995 U. 3 bestimmte Erweichungspunkt nach Krämer-Sarnow angegeben und bei den Steinkohlenteerprodukten der Gehalt an Benzolunlöslichem und die DK des Benzolextraktes.

Tabelle I. Bitumen.

Bezeichnung	Erweichungspunkt nach Krämer-Sarnow	Dielektrizitätskonstante
Spramex 200	25,0°	2,48
Ebano 200	25,5	2,54
Ebano 6	34,0	2,54
Ebano 5	35,5	2,54
Mexphalt E	39,5	2,49
Ebano 0	53,5	2,51
Rhenania-Ossag DX	56,5	2,52
Rhen.-Ossag HVB 60/70	59,5	2,51
Panmex 11	66,0	2,45
Dtsch. Bit. Wintershall.	28,5	2,46
Dtsch. Bit. Dollbergen	26,0	2,42
Dtsch. Bit. Dollbergen	66,5	2,48

Tabelle II. Steinkohlenteere und -peche.

Bezeichnung	DK	C_6H_6-Unlösliches	DK des C_6H_6-Extrakt.
I. Straßenteer			
10/17	3,55	13,3%	3,28
20/35	3,55	14,7	3,17
40/70	3,47	15,0	3,14
80/125	3,41	16,1	3,09
140/240	3,37	16,5	3,03
250/500	3,25	17,1	2,99
II. Steinkohlenteerpech			
E. P. 20°	3,34	12,8	2,94
40	3,36	16,9	2,94
60	3,34	23,8	2,95

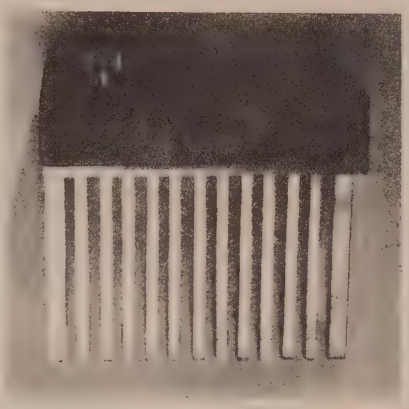


Fig. 5

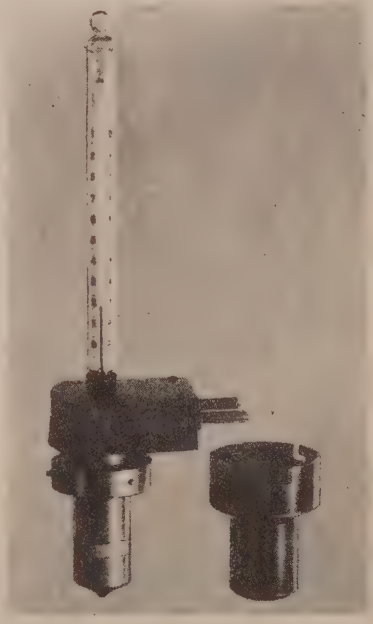


Fig. 6

Als Mittelwert der DK für die untersuchten Bitumensorten ergibt sich 2,5[12]). Die zwischen den einzelnen Sorten bestehenden Unterschiede sind gering. Dagegen sind die Schwankungen der

[12]) Blokker, Angew. Chem. 52, 643 (1939). Der von Blokker mitgeteilte Wert der DK von Bitumen liegt durchschnittlich 0,2 Einheiten höher als die oben angegebenen Werte. Der Unterschied erklärt sich aus der dort angewandten niedrigeren Meßfrequenz von 50 Perioden.

DK bei Steinkohlenteeren und -pechen bei 25° erheblich größer als bei Bitumen. Mit zunehmendem Pechgehalt und damit steigendem Gehalt an Benzolunlöslichem nimmt die DK wegen der Verminderung der Dipolanteile ab und ebenso die DK des Benzolextraktes.

Für das Ziel der ersten dielektrischen Messungen — Bestimmung des Bitumengehaltes in Steinkohlenteeren und -pechen — ist die Übereinstimmung der DK-Werte der Bitumen auch ganz verschiedener Herkunft genügend gut, dagegen sind die Schwankungen bei Steinkohlenteeren und -pechen zu hoch, um darauf eine Analysenmethode aufbauen zu können. Eine Untersuchung des Temperaturverlaufes der DK führte aber zu Ergebnissen, die sich auch analytisch auswerten ließen. Die Ergebnisse dieser Messungen bei verschiedenen Temperaturen sind in Tabelle III und IV zusammengestellt, und zwar wurde die der zugehörigen DK umgekehrt proportionale Ablesung des Meßkondensators in Skalenteilen angegeben.

Tabelle III. Bitumen.

Bezeichnung	Temperaturen 90°	70°	50°	30°	10°
Spramex 200	63,10	63,90	64,70	65,15	65,35
Ebano 200	62,30	63,10	63,85	64,45	64,55
Ebano 6	62,55	63,30	64,05	64,45	64,50
Ebano 5	62,60	63,30	63,95	64,45	64,55
Mexphalt E	64,05	64,65	65,10	65,20	65,20
Ebano 0	63,55	64,30	64,80	64,95	65,00
Rhenania-Ossag DX	63,40	63,80	64,20	64,30	64,30
HVB 60/70	64,20	64,60	64,95	65,00	65,00
Panmex 11	63,55	64,35	65,15	65,65	65,70
Wintershall-Bitumen	64,25	64,95	65,40	65,60	65,60
Dollbergen-Bitumen, weich	64,90	65,50	66,05	66,20	66,20
Dollbergen Bitumen, hart	64,00	64,60	65,15	65,30	65,30

Tabelle IV. Steinkohlenteere und -peche.

Bezeichnung	Temperaturen 90°	80°	70°	60°	50°	40°	30°	20°	10°
Steinkohlenteerpech									
E. P. 20°	39,50	40,90	43,25	45,75	48,30	50,25	51,50	52,30	52,60
„ 40°	43,70	45,80	47,85	49,95	51,45	52,40	52,90	53,00	53,00
„ 60°	48,70	50,35	51,55	52,30	52,75	52,95	53,00	53,00	53,00
Straßenteer									
20/35	—	—	38,55	39,15	40,50	42,65	46,40	50,10	52,90
80 125	40,00	40,15	41,30	42,60	44,90	47,15	50,05	52,00	53,10
250 500	41,70	42,50	44,00	45,75	48,05	50,40	52,30	53,20	53,50

Die Temperaturabhängigkeit der DK von Steinkohlenteeren und -pechen ist also wesentlich größer als bei Bitumen, dabei ist bei niedrigen Temperaturen von etwa 10° ab die Kondensatorablesung auch für Teere und Peche ganz verschiedener Zusammensetzung praktisch gleich. Diese Beobachtung ermöglichte es, durch Wahl einer genügend tief liegenden Meßtemperatur eine Bitumenbestimmung in Steinkohlenteeren und -pechen durch Messung der Dielektrizitätskonstanten auszuarbeiten.

2. Bitumenbestimmung in Steinkohlenteeren und -pechen durch DK-Messungen. Mischungen aus Steinkohlenteeren und -pechen mit Bitumen werden im Straßenbau und in der Isoliertechnik häufig verwendet, weil durch den Bitumenzusatz eine Verminderung der Temperaturempfindlichkeit der Steinkohlenteerprodukte erfolgt. Zur Erhaltung der Homogenität der Gemische wird der Bitumenzusatz meist auf höchstens 25 Proz. beschränkt. Für die Feststellung des Bitumengehaltes ist in den Normenvorschriften DIN 1995 U. 20 ein chemisches Verfahren niedergelegt[13]). Dieses Sulfonierungsverfahren beruht auf der Bildung wasserlöslicher Sulfonsäuren bei der Behandlung von Steinkohlenteer oder -pech mit konzentrierter Schwefelsäure, während dabei das Bitumen wasserunlös-

[13]) Mallison, Asphalt u. Teer Straßenbautechn. **30**, 1183 (1930).

liche Additionsprodukte bildet. Dieses genormte Prüfverfahren liefert bei seiner Anwendung für die im Straßenbau üblichen Gemische zufriedenstellende Ergebnisse, wird aber bei höheren Bitumengehalten, wie sie für Spezialzwecke gelegentlich nötig sind, ungenau. Die Gültigkeit des Verfahrens ist auch auf die normalen asphaltischen Straßenbaubitumen beschränkt und versagt bei gewissen Sonderarten, wie z. B. bei Rückständen der Destillation gekrackter Mineralöle[14]). Die Fehlergrenze dieser Methode beträgt nach unten 2 Proz., nach oben 5 Proz. Als physikalisches Bestimmungsverfahren ist die Prüfung der Fluoreszenzerscheinungen vorgeschlagen worden, die bei Steinkohlenteeren und Bitumen unterschiedlich sind[15]). Diese Unterschiede haben sich jedoch als so gering und schwankend erwiesen, daß dieses Verfahren für eine quantitative Bestimmung nicht in Frage kommt. Anders steht es mit dem Verfahren von Nellensteijn und Kuipers[16]), das auf der Differenz der kritischen Oberflächenspannungen der beiden Kohlenstoff-Oleosole Bitumen und Teer beruht. Dieses Verfahren ist etwas umständlich durchzuführen, gibt jedoch auch bei höheren Bitumengehalten zufriedenstellende Werte.

Im üblichen Analysengang liegen Steinkohlenteere und -peche nicht in ursprünglicher Form vor, sondern als Chloroform-, Schwefelkohlenstoff- oder Benzolextrakte aus Straßenaufbruchstücken, Dachpappen, Isolierungen usw. Die Bitumenbestimmung wurde deshalb auf die Untersuchung des Benzolextraktes zugeschnitten. Zur Prüfung der Meßgenauigkeit wurden Mischungen aus Steinkohlenteeren und -pechen mit 10, 20 und 30 Proz. Bitumen hergestellt, mit Kristallbenzol erschöpfend extrahiert und nach Entfernung des Benzols an den Extrakten die DK-Messung durchgeführt. Als Bitumenkomponente wurde wegen der geringen DK-Unterschiede der verschiedenen Bitumensorten nur Mexikobitumen vom E. P. 40° verwendet und in den angegebenen Mischungsverhältnissen mit den folgenden Steinkohlenteeren und -pechen verschmolzen:

1. Steinkohlenteerhartpech, E. P. ca. 60°.
2. Steinkohlenteerweichpech, E. P. ca. 40°.
3. Steinkohlenteerweichpech, E. P. ca. 20°.
4. Straßenteer 250/500.
5. Straßenteer 80/125.
6. Straßenteer 10/17.

[14]) Becker, Bitumen **7**, 177 (1937).
[15]) Becker, Asphalt u. Teer Straßenbautechn. **30**, 87 (1930); Teuscher, Chem. Fabrik **3**, 53 (1930).
[16]) Chemisch-Weekblad **29**, 291 (1932); Bitumen **2**, 133 (1932).

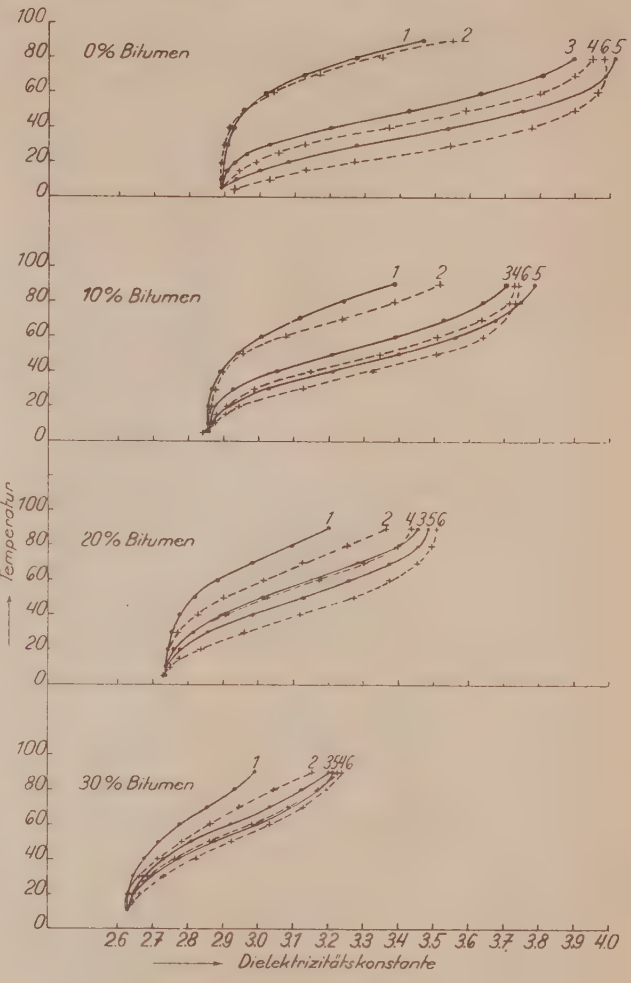


Fig. 7

Die DK-Messungen erfolgten im Temperaturbereich von 90° bis + 5°. Die Ergebnisse sind in Fig. 7 aufgezeichnet. Daraus ist klar ersichtlich, daß bei genügend tief liegenden Meßtemperaturen befriedigende Übereinstimmung in den DK-Zahlen der einzelnen Mischungen trotz Verwendung der verschiedensten Teerkomponenten erzielt worden ist.

In Tabelle V sind die DK-Werte für die Temperaturen 25, 15 und 5° zusammengestellt.

Die Übereinstimmung zwischen den DK-Werten der einzelnen Teere und Peche ist also bei + 5° am besten, die Mittelwerte der bei dieser Temperatur gemessenen DK sind in Tabelle VI angegeben.

Tabelle V.

Temperatur Grad	Bitumengehalt Proz.	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5	Nr. 6
25	0	2,902	2,891	2,966	3,055	3,180	3,412
	10	2,873	2,870	2,900	2,950	2,965	3,020
	20	2,750	2,756	2,786	2,800	2,812	2,872
	30	2,645	2,663	2,650	2,666	2,670	2,696
15	0	2,891	2,891	2,906	2,943	2,062	3,133
	10	2,867	2,860	2,865	2,880	2,913	2,910
	20	2,742	2,740	2,745	2,750	2,753	2,780
	30	2,633	2,638	2,630	2,637	2,620	2,652
5	0	2,891	2,891	2,891	2,891	2,890	2,930
	10	2,860	2,860	2,860	2,860	2,860	2,865
	20	2,740	2,733	2,733	2,730	2,727	2,727
	30	2,626	2,626	2,620	2,627	2,620	2,625

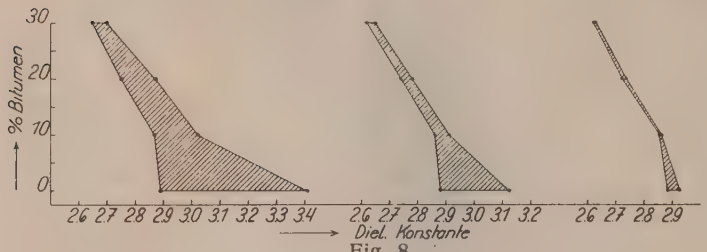


Fig. 8

Tabelle VI.

Bitumengehalt Proz.	DK
0	2,8973
10	2,861
20	2,732
30	2,624

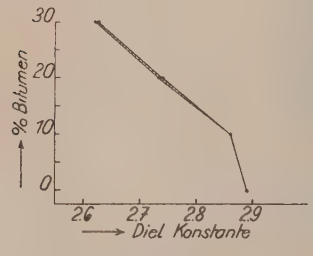


Fig. 9

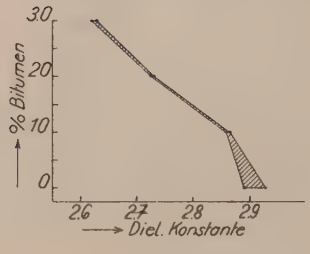


Fig. 10

In den Fig. 8—10 sind die Streuungen der gefundenen DK-Werte aufgezeichnet, und zwar in Fig. 8 für die untersuchten Mischungen aus Steinkohlenteeren und -pechen und in den Fig. 9 und 10 in größerem Maßstab für die Teer- und Pechmischungen allein, wie es für die Praxis des Laborbetriebes wohl zweckmäßig ist.

Aus Fig. 9 ergibt sich für Mischungen aus Steinkohlenteerpechen und Bitumen die Meßgenauigkeit für den Bitumengehalt zu etwa $\pm$ 0,25 Proz. Für Mischungen aus Straßenteer und Bitumen ist die Ablesegenauigkeit bei Bitumengehalten von 0 bis 10 Proz. nach Fig. 10 geringer, und zwar etwa 2—5 Proz., bei höheren Bitumengehalten, wie sie praktisch allein in Frage kommen, ist die Genauigkeit ebenso groß wie bei den Pechmischungen, also etwa $\pm$ 0,25 Proz. Bei Bitumenbestimmungen z. B. an Aufbruchstücken von Teerstraßen, an Dachpappen und anderen bereits gealterten Produkten wird die Analysengenauigkeit auch bei geringeren Bitumengehalten durch die unterdessen eingetretene Versprödung weicher Teeranteile noch höher.

Mit Hilfe dieser Eichkurven wurden die Teer-Bitumen-Gemische der Tabelle VII untersucht, bei denen Wert auf möglichst verschiedene Herkunft der Komponenten gelegt wurde.

Wie sich aus den errechneten Bitumengehalten der letzten Spalte ergibt, ist die Meßgenauigkeit trotz der Verwendung der verschiedenartigsten Bitumensorten durchaus genügend.

Bei den beschriebenen Messungen wurden nur die Grobkondensatorablesungen des Dielkometers benutzt. Auf die an sich mögliche Empfindlichkeitssteigerung der Ablesung durch Benutzung des regelbaren Feinkondensators konnte mit Rücksicht auf die erzielte Genauigkeit, die min-

Tabelle VII.

Zusammensetzung der Gemische	DK	Bitumen Proz.
Weichpech A + 25 Proz. Spramex 200	2,67	26
B + 25 Proz. deutsches Wintershall-Bitumen	2,68	25
C + 25 Proz. Ebano 200	2,67	26
A + 10 Proz. Panmex 11	2,855	10,5
B + 10 Proz. HVB 60/70	2,86	10
C + 10 Proz. DX Bitumen	2,848	11
Straßenteer II A + 15 Proz. Mexphalt E	2,81	14
II B + 15 Proz. Mexphalt E	2,787	16
60/40 D + 15 Proz. Ebano 0	2,792	15,5
Weichpech A + 15 Proz. DX Bitumen	2,797	15
B + 15 Proz. HVB 60/70	2,797	15
Straßenteer 40/70 + 15 Proz. Mexphalt E	2,805	14
140/240 + 15 Proz. Ebano 200	2,802	14,5
Weichpech A, E. P. 20° + 15 Proz. Dollbergen-Bitumen hart	2,785	16
A, E. P. 30° + 15 Proz. Ebano 5	2,795	15,5
A, E. P. 40° + 15 Proz. Dollbergen-Bitumen weich	2,791	15

destens ebenso hoch ist wie die stets mit Fehlern behaftete Probenahme aus derartigen Mischungen, verzichtet werden.

3. DK-Messungen an bituminösen Mischkörpern. Es wurde erwähnt, daß im allgemeinen der Bitumenzusatz zu Straßenteeren auf höchstens 25 Proz. beschränkt ist, weil bei höheren Zusätzen leicht Ausflockungserscheinungen auftreten. Es ist allerdings bereits früher festgestellt worden[17]), daß sich pechreiche Teere nur schwer und nicht einheitlich mit ölreichen Bitumen mischen lassen, daß man aber ölreiche Teere und ölarme Bitumen so einheitlich mischen kann, daß praktisch jedes Mischungsverhältnis in äußerlich gleichmäßiger Beschaffenheit hergestellt werden kann. Teeröle sind ausgezeichnete Lösungsmittel für Bitumen, Mineralöle wirken dagegen auf das Teerpech flockend. Die Bestimmung der DK derartiger Gemische erscheint nun geeignet, zur Erklärung der dabei auftretenden Vorgänge beizutragen.

Diese Messungen wurden für die folgenden Mischreihen durchgeführt:

1. Straßenteer 20/35 und weiches Mex. Bitumen, E. P. 26°.
2. Straßenteer 20/35 und hartes Mex. Bitumen, E. P. 66°.
3. Steinkohlenteerweichpech, E. P. 40° und weiches Bitumen.
4. Steinkohlenteerweichpech, E. P. 40° und hartes Bitumen.

Die Meßergebnisse sind in den Fig. 11 und 12 aufgezeichnet. Auf den Abszissen sind die jeweiligen Mischungsverhältnisse in Gewichtsprozenten aufgetragen, auf den Ordinaten die zugehörigen

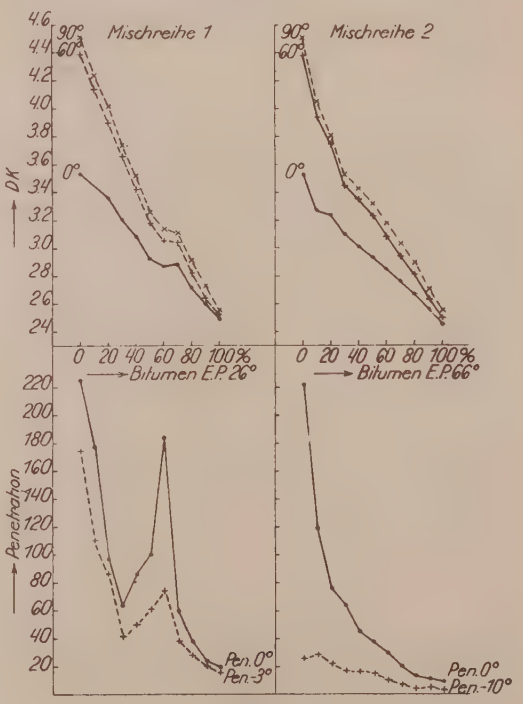


Fig. 11

DK-Werte, und zwar die DK-Isothermen für 0°, 60° und 90°. Den ermittelten DK-Werten wurden die entsprechenden Penetrationszahlen bzw. Erweichungspunkte gegenübergestellt.

Mischreihe Nr. 1. Bei diesen Mischungen aus ölreichem Teer mit ölreichem Bitumen treten bei einem Bitumengehalt von 60 bis 70 Proz. deutliche Störungen in den DK-Kurven auf, ebenso in den bei 0° und — 3° bestimmten Penetrations-

[17]) v. Skopnik, Asphalt u. Teer, Straßenbautechn. **32**, 514 (1932).

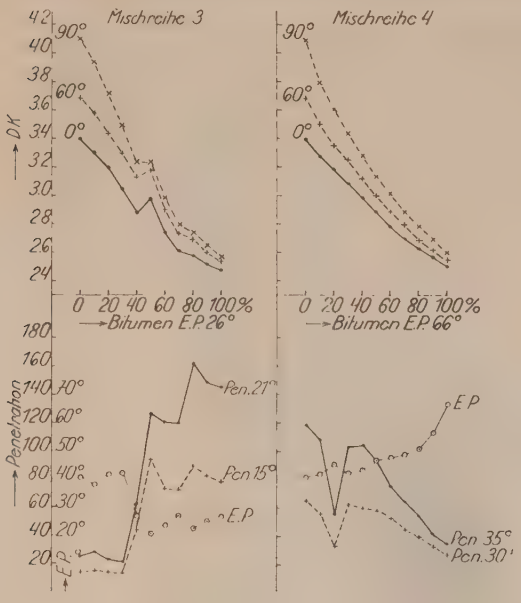


Fig. 12

kurven. Der hohe Gehalt des weichen Straßenteers an gut lösendem Anthrazenöl genügt bei dieser Zusammensetzung also nicht mehr, um Ausflockungen zu verhindern. Über den Mechanismus dieser Störungen läßt sich nun aus den Diagrammen folgendes ableiten: Die DK-Temperaturkurve hat für die Mischung aus 30 Proz. Teer und 70 Proz. Bitumen innerhalb der Meßfehler dieselbe Lage und Form wie bei einem Bitumengehalt von 60 Proz. Die theoretisch zu erwartende Erniedrigung der DK durch den größeren Zusatz von Bitumen mit seiner niedrigeren DK ist nicht eingetreten. Das besagt, daß bei der Polarisation unter dem Einfluß des angelegten Feldes an dieser Stelle der Mischreihe mehr Dipolmoleküle mit höherer DK erfaßt werden, trotzdem tatsächlich weniger solche Moleküle vorhanden sind. Es müssen also gerade bei dieser Zusammensetzung der Mischung an sich vorhandene und analytisch faßbare Teerölmoleküle, die sich bei niedrigeren Bitumenzusätzen der Polarisation entzogen, frei werden und zur Erhöhung der DK beitragen. Sie müssen also vorher irgendwie so fest gebunden gewesen sein, daß sie nicht durch Polarisation orientiert werden konnten. Am naheliegendsten ist die Annahme, daß diese Bindung in einer Solvatationsbindung an die Pechmicellen besteht, also in einer Fixierung dieser Moleküle an das Pech im Sinne von Quellungsvorgängen. Dieser Adsorptionsverband wird bei weiterem Zusatz von Bitumen durch das

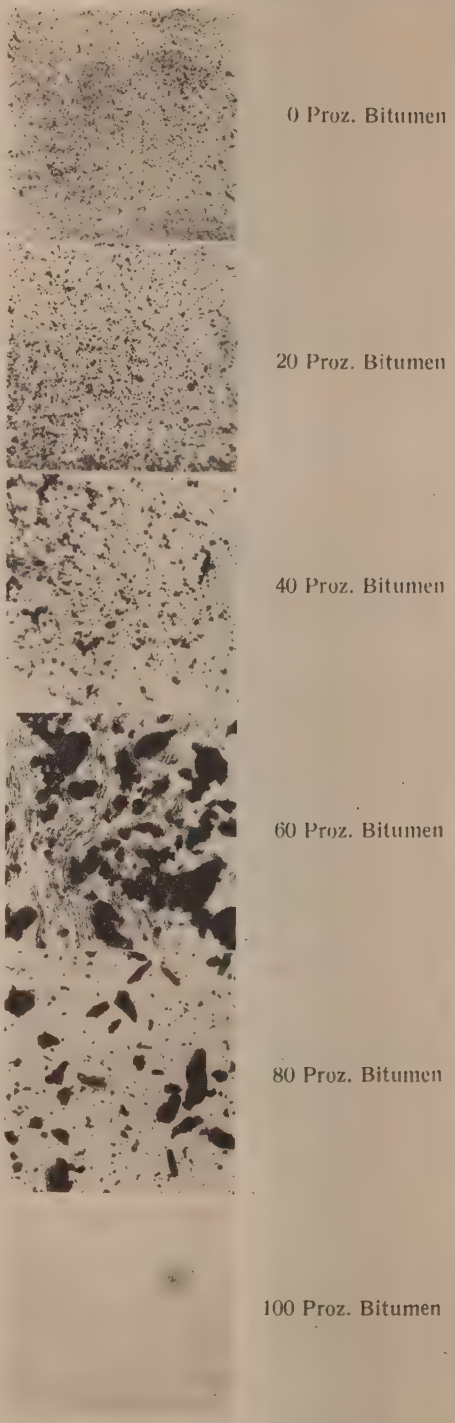


Fig. 13. Straßenteer 20/35 mit Bitumenzusatz.

wegen seiner niedrigen Oberflächenspannung flockend wirkende Mineralöl zerstört. Naturgemäß muß dabei auch eine stärkere Flockung der Pechsubstanz eintreten, die sich bei einem Bitumengehalt von 60—70 Proz. deutlich in dem grauen, glanzlosen Aussehen der Mischungen zeigt. Wie sich aus den Mikroaufnahmen Fig. 13 ergibt, tritt tatsächlich die stärkste Entmischung bei einem Bitumengehalt von 60 Proz. auf. Mit weiter steigendem Bitumengehalt wird der Kurvenverlauf der DK wieder regulär, allerdings werden die einmal ausgeflockten Pechanteile nicht mehr gelöst, wie aus den mikroskopischen Aufnahmen ersichtlich ist.

Mit dem Störungsgebiet der DK-Isothermen fallen auch die Spitzen der Penetrationskurven zusammen, welche die plötzliche Erweichung des Mischkörpers durch das aus seiner Adsorptionsbindung frei gemachte Teeröl bei dieser Zusammensetzung beweisen.

Mischreihe Nr. 2. In Übereinstimmung mit den erwähnten Feststellungen von v. Skopnik erfolgen bei diesen Mischungen aus ölreichem Straßenteer und ölarmem Bitumen nur unwesentliche Störungen, und zwar bei sehr niedrigen Bitumengehalten. Übereinstimmend damit verlaufen auch die Penetrationskurven bis auf den Anfang der Mischreihe stetig. Die mikroskopisch feststellbaren Flockungserscheinungen treten im Einklang damit schon bei einem Bitumengehalt von 20 Proz. auf.

Mischreihe Nr. 3. Entsprechend dem niedrigeren Gehalt des Steinkohlenteerweichpechs an Teerölen tritt bei der Mischung mit ölreichem Bitumen die erwartete Störung im DK-Verlauf bereits bei einem Bitumengehalt von etwa 40 Proz. auf; bei etwa 80 Proz. Bitumen macht sich sogar eine weitere Störung bemerkbar. Auch hier entsprechen den Unstetigkeiten auf den DK-Isothermen Maxima im Penetrationsverlauf und Minima in den E. P.-Kurven.

Mischreihe Nr. 4. Bei Zusatz von ölarmem Bitumen ist dagegen der DK-Verlauf auffallend stetig. Das Minimum in der Penetrationskurve bei 20 Proz. Bitumenzusatz prägt sich im DK-Verlauf nicht aus.

Mit diesen Beispielen wird die Möglichkeit dargelegt, durch dielektrische Messungen die Mischungsgleichgewichte in bituminösen Systemen, die aus chemisch verschiedenen Komponenten aufgebaut sind, zu studieren. Der besondere Wert einer solchen zerstörungsfreien Stoffprüfung besteht in der Möglichkeit, einen auch labilen Zustand kennzeichnen zu können, ohne daß durch chemische Eingriffe erst Zustandsänderungen herbeigeführt werden müssen, um ihn zu erkennen.

Zusammenfassung.

Die komplizierte chemische Zusammensetzung und die kolloide Natur bituminöser Stoffe läßt eine verstärkte Anwendung physikalischer Untersuchungsverfahren aussichtsreich erscheinen. Die Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten und die Untersuchung ihrer Temperaturabhängigkeit erwies sich als brauchbares Unterscheidungsverfahren und führte zu einer einfachen und genauen Bestimmungsmethode für den Bitumengehalt in Steinkohlenteeren und -pechen. Die DK-Bestimmung in bituminösen Mischsystemen ermöglichte eine deutliche Kennzeichnung ihres mehr oder weniger labilen Zustandes und führte zu einer Erklärung von Flockungserscheinungen und damit zu einer Möglichkeit ihrer Verhinderung.

Aus der Versuchsanstalt der Felten u. Guilleaume Carlswerk A.-G., Köln-Mülheim.

Über die Wirkung der Weichmacher auf Polyvinylchlorid.

Von Karl Leilich (Köln-Mülheim). (Eingegangen am 9. März 1942)

Seit einigen Jahren beschäftigen sich immer weitere Industriezweige mit der Verarbeitung von thermoplastischen Massen auf der Basis von Polyvinylchlorid. Dieses synthetische hochmolekulare Produkt wird in Deutschland vom IG. Farbenkonzern unter der Bezeichnung Igelit PCU, in nachchlorierter Form unter der Bezeichnung Igelit PC, und als Mischpolymerisat mit Akrylsäuremethylester unter der Bezeichnung Igelit MP auf den Markt gebracht. Die Ausgangsstoffe kommen einerseits in praktisch reinem Zustand, nur durch Wärmeeinwirkung verformt oder als Film aus Lösungen gewonnen, zur Anwendung (Vinifol, Luvithermfolie, Vinidur der IG., Igelit-Feinfolie verschiedener Herstellerfirmen). Andererseits verarbeitet man Polyvinylchlorid unter Zusatz von Quellungsmitteln, welche auf Heißwalzen unter Wärmeeinwirkung eingearbeitet werden, um auf diese Weise zu biegsameren und sogar zu weichgummiartigen Produkten zu ge-

langen. Die Auswahl der von der chemischen Industrie angebotenen Quellungsmittel, der sog. Weichmacher, ist eine immer reichhaltigere geworden, so daß sich in letzter Zeit erfreuliche Verbesserungen der Eigenschaften der damit hergestellten Igelitmischungen ermöglichen ließen.

Es ist in der Technik allgemein üblich, Werkstoffe, die sich im Einsatz bewährt haben, durch Gütezahlen zu kennzeichnen, um stets gleichbleibende Qualitäten der Ausgangsstoffe und damit auch der Fertigprodukte zu gewährleisten. Nachdem zunächst die Technische Arbeitsgemeinschaft der Fachgruppe 8 „Drähte und Kabel" in der Wirtschaftsgruppe Elektroindustrie speziell für die Elektrotechnik Prüfmethoden für das angelieferte Igelitpulver bzw. für fertig bezogene Massen herausgegeben hatte, ist in der letzten Zeit die Arbeitsgruppe für Chemie der Kunststoffe im Verein Deutscher Chemiker dazu übergegangen, für die gebräuchlichen Weichmacher Kennzahlen festzulegen (1). Die angegebenen Zahlenreihen gestatten es jedoch nicht, die Eigenschaften einer Mischung bei Anwendung eines Weichmachers mit bestimmten Kennzahlen vorauszusehen. Man ist bei der Entwicklung von Igelitmischungen bisher stets empirisch vorgegangen und konnte als schwache Handhabe nur die wenig klaren Angaben in den Prospekten der chemischen Industrie benutzen, wie z. B.: Der Weichmacher X besitzt eine gute Gelierfähigkeit und ergibt Mischungen mit guter Kältebeständigkeit.

Es soll nun versucht werden, eigene Laboratoriumsmessungen und praktische Erfahrungen unter ein gemeinsames Prinzip zu stellen, um damit die zweifellos noch vorhandenen Lücken in den bisher vorliegenden Kenntnissen über die Wirkung der Weichmacher auf Polyvinylchlorid füllen zu helfen.

A. Zusammenhang zwischen der Viskosität der Weichmacher und der Viskosität der damit hergestellten Polyvinylchloridmischungen. (Betrachtung der Verhältnisse bei konstanter Temperatur.)

Bestimmt man die Viskosität der technisch gebräuchlichen Weichmachungsmittel für Polyvinylchlorid, so findet man, daß diese sich z. B. bei 20° C in einem Intervall von ca. 10 bis 400 cP bewegt (Tabelle I). Stellt man Mischungen gleicher Konzentration von Igelit mit diesen Weichmachern her, so kann man beobachten, daß die Härte der erhaltenen Massen die gleiche Reihenfolge aufweist wie die Viskosität der verwendeten Weichmacher. So fallen Mischungen mit hochviskosen Weichmachern, wie z. B. Trikresylphosphat, springhart aus, während andererseits Mischungen mit niedrig viskosen Weichmachern im gleichen Verhältnis, wie z. B. ED 140, lederartig weiche Felle liefern. Diese Erfahrungen lassen den Schluß zu, daß die Weichheit einer Mischung wesentlich von der Viskosität des verwendeten Weichmachers abhängt. Um die ganze Skala der ineinander übergehenden Erscheinungsformen: hart, zäh, weich, zähflüssig, die je nach Weichmachergehalt auftreten, in einem Begriff zusammenzufassen, soll weiterhin kurz von der „Viskosität einer Mischung" gesprochen werden.

Tabelle I. Viskosität der Weichmacher bei 20°C.

Bezeichnung	Hersteller	Zentipoise	Zentistok
I 1204/2	Dr. K. Herberts Wuppertal	12,1	13,0
K 1003	Dr. K. Herberts Wuppertal	14,4	14,5
ED 140	Deutsche Hydrierwerke	20,1	21,8
Palatinol C	I. G. Farbenindustrie	21,0	20,1
Produkt 1879	I. G. Farbenindustrie	23,0	23,7
Elaol I	I. G. Farbenindustrie	23,6	24,0
ED 242	Deutsche Hydrierwerke	30,5	31,4
I 1212/2	Dr. K. Herberts Wuppertal	34,3	35,5
Palatinol F	I. G. Farbenindustrie	36,2	37,2
Palatinol AH	I. G. Farbenindustrie	41,6	41,8
Palatinol O	I. G. Farbenindustrie	47,3	40,5
Palatinol DP	I. G. Farbenindustrie	49,2	52,5
Palatinol K	I. G. Farbenindustrie	61,6	57,6
Dikosol	Deutsche Hydrierwerke	62,2	66,3
Palatinol HS	I. G. Farbenindustrie	74,0	74,0
I 1215	Dr. K. Herberts Wuppertal	75,5	77,0
Trikresylphosphat	I. G. Farbenindustrie	87,1	74,0
Teolan P	I. G. Farbenindustrie	96,4	89,1
P 10	R. Pabst Sohn, Berlin	105,1	89,0
P 7	R. Pabst Sohn, Berlin	113,8	112,5
Vulkanol B	I. G. Farbenindustrie	293,0	290,0
Mesamoll	I. G. Farbenindustrie	418,0	380,0

Unter Anwendung dieses Begriffes, dessen Wahl in Einklang mit allgemeinen Vorstellungen von der inneren Struktur organischer Hochpolymerer (2) steht, kann man sagen: Die Viskosität einer Mischung ist eine Funktion der Viskosität des verwendeten Quellungsmittels.

Weiterhin wird als selbstverständlich angenommen, daß die Viskosität einer Mischung umgekehrt proportional der Menge des zugesetzten Weichmachers ist, d. h. kleine Weichmacherkonzentrationen ergeben verhältnismäßig harte Mischungen und umgekehrt.

Zu den beiden genannten Faktoren tritt zwangsläufig ein dritter, der die Wechselwirkung zwischen dem Grundstoff Polyvinylchlorid und Weichmacher berücksichtigt, der also die zugesetzte Flüssigkeit erst als Quellungsmittel charakterisiert.

Von allgemeinen kolloidchemischen Vorstellungen (3) ausgehend wird man unter Beachtung der aufgeführten Zusammenhänge dann zu folgender Anschauung über die Wirkung der Weichmacher geführt: Eine gewisse Menge Quellungsmittel durchsetzt die Knäuelstruktur des hochmolekularen Polyvinylchlorids und wird darin infolge polarer Wechselwirkungen festgehalten. Man nennt diesen Vorgang Solvatation. Es ist nun anzunehmen, daß zunächst gewisse diskrete Quellungsbereiche entstehen, innerhalb deren die Solvatation bis zu einer Sättigungskonzentration fortschreitet. Diese Vermutung wird von Erbring und Takei (4) auf Grund von Messungen der dielektrischen Polarisation für den Fall der Azetylzellulose ausgesprochen. Sie nennen diese Erscheinung „primäre" Solvatation. Die Existenz dieses Effektes wird nach unserer Ansicht durch die von Würstlin durchgeführten Messungen des spezifischen Widerstandes weichgemachter Polyvinylchloridmassen in Abhängigkeit von der Konzentration des Weichmachers bestätigt (5). Die entsprechende Kurve aus der Veröffentlichung von Würstlin soll weiter unten diskutiert werden. Um die durch primäre Solvatation zunächst aufgebauten Solvathüllen legen sich weitere, schwächer gebundene und daher freier bewegliche Weichmachermoleküle. Auf Grund der Viskosität der jeweils verwendeten Weichmacher beeinflussen diese Quellungsmittel-Zwischenschichten zwischen den einzelnen Bereichen entscheidend die Viskosität der hergestellten Mischung. Letztere Vorstellung wird ebenfalls durch die Arbeit von Würstlin unterstützt, der an Igelitmischungen hohen und mittleren Weichmachergehaltes durch Anlegen einer Gleichspannung elektrophoretische Erscheinungen beobachten konnte. Diese sind auf Grenzflächenpotentiale zwischen den Solvathüllen und den Weichmacherzwischenschichten zurückzuführen, auf Grund deren die leichter beweglichen Weichmachermoleküle durch ein äußeres Feld aus der Mischung herausgezogen werden können.

Die Charakterisierung eines Stoffes als Quellungsmittel wurde bisher in den Prospekten der chemischen Industrie und in der Literatur (6) durch die gradueile Angabe der „Gelierfähigkeit" vorgenommen, ohne diesen Begriff näher zu definieren. Folgende Betrachtung soll zeigen, daß im bisherigen Sprachgebrauch dieser Ausdruck die voneinander unabhängigen Eigenschaften des Solvatationsvermögens und der Viskosität eines Weichmachers in sich einschließt:

Ein Maß für die Gelierfähigkeit eines Weichmachers ist sinngemäß die Größe seines Solvatationsvermögens, welches, wie schon gesagt, auf polaren Wechselwirkungen beruht. In Übereinstimmung hiermit steht die Erkenntnis, daß unpolare Stoffe schlechte Quellungsmittel für Polyvinylchlorid sind (5). Von solchen Produkten abgesehen steht prinzipiell die Gelierfähigkeit der von der chemischen Industrie ausdrücklich als Weichmacher bezeichneten Flüssigkeiten, die wir unseren Beobachtungen zugrunde gelegt haben, außer Frage. Sie wird sich für die verschiedenen Produkte zahlenmäßig jedoch in engeren Grenzen bewegen als die Viskosität der betrachteten Weichmacher. Zu dieser Annahme wird man durch die schon zitierten Messungen an Azetylzellulose (4) geführt. Die von Erbring und Takei errechneten Solvatationszahlen liegen bei Azetylzellulose für verschiedene Löse- und Quellungsmittel zwischen 0,97 und 2,52, wobei die Solvatation als Anzahl Gramm Quellungsmittel definiert ist, die an 1 g Azetylzellulose in primärer Solvatation gebunden sind. Die Solvatationszahlen für das System Polyvinylchlorid-Weichmacher werden sich wahrscheinlich im gleichen Umfange unterscheiden. Da sich die Viskosität der gebräuchlichen Weichmacher für Polyvinylchlorid bei konstanter Temperatur demgegenüber in einem Intervall von ca. 2 Zehnerpotenzen bewegt, wird sich diese stärker auf die Viskosität einer Mischung auswirken als die Gelierfähigkeit. Bisher wurde nun ein Weichmacher als gut gelierend bezeichnet, wenn dieser schon bei geringer prozentualer Beimengung ein weiches Walzfell ergibt. Auf Grund der vorgenommenen Klarstellung des Begriffes der Gelierfähigkeit kann jetzt gesagt werden, daß letztere Erscheinung weniger von der Gelierfähigkeit abhängt, sie ist in

weitaus stärkerem Maße eine Folge der Viskosität des verwendeten Weichmachers.

Weiterhin könnte man geneigt sein, das Geliervermögen der Quellungsmittel nach dem Gesichtspunkt zu beurteilen, ob sich ein Weichmacher schon bei einer relativ niedrigen oder erst bei einer höheren Temperatur einarbeiten läßt. Fettsäureester z. B. erfordern bei der Herstellung der Mischungen eine höhere Walzentemperatur als Phthalsäureester. Dieses unterschiedliche Verhalten der einzelnen Weichmacher wird man auf die Diffusionsgeschwindigkeit zurückführen müssen, mit der ein Weichmacher an die ihm durch polare Wechselwirkung zugewiesene Stelle wandert. Die Diffusionsgeschwindigkeit wiederum hängt wahrscheinlich in der Hauptsache von der Molekülgestalt des Weichmachers ab.

Die bisher entwickelten Anschauungen, die von der Betrachtung der Viskosität weichgemachter Polyvinylchloridmassen bei konstanter Temperatur ausgingen, sollen im folgenden Abschnitt zur Beschreibung der Mischungseigenschaften in Abhängigkeit von der Temperatur herangezogen werden.

B. Zusammenhang zwischen der Viskositäts-Temperatur-Funktion der Weichmacher und der Kälte- und Wärmebeständigkeit der damit hergestellten Mischungen.

Die Messungen der Viskosität der Weichmacher wurden auch in Abhängigkeit von der Temperatur durchgeführt. Der Funktionsverlauf wird besonders augenscheinlich, wenn man die erhaltenen Viskositätswerte, berechnet in Zentistoke, in das Viskositäts-Temperaturblatt von Ubbelhode (7) einträgt. Dieses hat sich zur Darstellung des Viskositätsverlaufes von Ölen in der Praxis seit langem bewährt. Ebenso wie bei Ölen ergibt diese Art der Darstellung annähernd gerade Linien für den Viskositätsverlauf der Weichmacher (Fig. 1). Die Richtungskonstante *m* der Kurven wurde aus Meßpunkten bei 30° C, 50° C und 70° C bestimmt (Tabelle II). Wie die praktischen Erfahrungen zeigen, ist dieser Neigungswinkel entscheidend für die Kälte- und Wärmebeständigkeit der mit dem entsprechenden Weichmacher hergestellten Mischung. Betrachtet man z. B. Massen von annähernd gleicher Härte bei Zimmertemperatur, so ergibt die Prüfung, daß nur diejenigen Mischungen eine gute Kältefestigkeit und Wärmebeständigkeit zeigen, deren Weichmacher eine möglichst flach verlaufende Viskositätskurve aufweisen, wie z. B. I 1204, ED 140 und Produkt 1879.

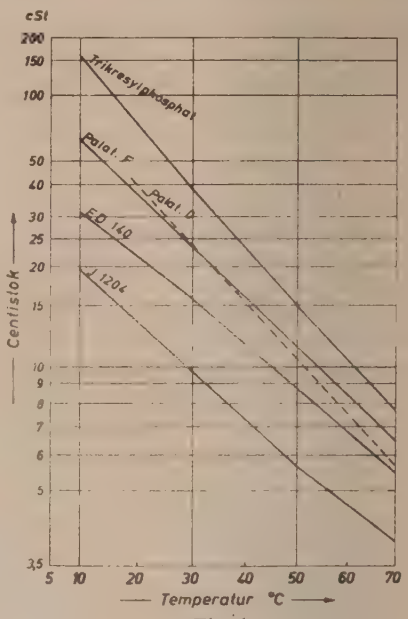


Fig. 1

Tabelle II.

Weichmacher	Richtungskonstante *m* 30° bis 50°	50° bis 70°
ED 140	3,39	3,43
I 1204/2	3,44	3,17
I 1215	3,51	3,50
K 1003	3,55	3,65
Produkt 1879	3,60	3,56
Palatinol F	3,86	3,83
ED 242	3,94	3,89
Elaol I	3,95	3,95
Palatinol C	4,08	4,21
Palatinol K	4,09	4,03
Mesamoll	4,22	4,04
Palatinol HS	4,35	4,39
Palatinol O	4,44	4,37
Trikresylphosphat	4,47	4,21
Teolan P	5,16	4,85
Vulkanol B	5,28	4,81
P 7	5,43	4,98

Die Prüfung des mechanischen Verhaltens von Igelitmischungen bei verschiedener Temperatur beruht zur Zeit lediglich auf Verabredungsmethoden. Diese sind nur sinnvoll, wenn man Werte vergleicht, die nach demselben Prüfverfahren ermittelt worden sind. In unserem Falle wurden die in der Kabelindustrie üblichen Verfahren herangezogen. Die Prüfung der Mischungen fand im verarbeiteten Zustand statt, d. h. nach Aufbringen auf einen Leiter mit Hilfe einer Schneckenpresse. Durch die Knetung und nochmalige Erwärmung der Massen beim Spritzen ist

die Gewähr gegeben, daß die zu prüfende Mischung völlig durchgeliert ist. Die Kältebeständigkeit wird dann entweder durch eine Schlagprüfung gemäß VDE 0275 mit Fallhämmern bestimmten Gewichtes und bestimmter Form bei konstanter Fallhöhe oder durch eine Wickelprüfung um einen Dorn bestimmter Abmessungen vergleichend festgestellt. Eine systematische Messung der Einfrier-Temperaturen nach der Dilatometer-Methode von Überreiter (8) wäre in diesem Zusammenhang von großem Interesse. Entsprechende Untersuchungen sind geplant. Die Prüfung der Wärmebeständigkeit erfolgt durch gleichartige Druckbeanspruchung bei erhöhter Temperatur. Direkte Viskositätsmessungen mit dem Höppler-Konsistometer sind ebenfalls eingeleitet.

Die geschilderten Zusammenhänge zwischen dem Viskositäts-Temperatur-Verlauf der Weichmacher und dem Kälte- und Wärmeverhalten damit hergestellter Igelitmischungen stimmen mit der in Abschnitt A entwickelten Vorstellung über den inneren Aufbau weichgemachter Polyvinylchloridmassen überein. Es gilt also bei jeder Temperatur, daß die Viskosität einer Mischung wesentlich von der Viskosität des verwendeten Weichmachers abhängt. Eine Mischung wird dann die günstigsten Eigenschaften hinsichtlich ihres Temperaturverhaltens aufweisen, wenn die Viskositätskurve des verwendeten Weichmachers möglichst flach verläuft.

C. Zusammenhang zwischen der Viskosität einer Igelitmischung und ihrer elektrischen Leitfähigkeit.

Die Aussagen einer Veröffentlichung von F. Würstlin (5), die während der Niederschrift dieser Arbeit erschien, stimmen in vieler Hinsicht mit den hier entwickelten Anschauungen überein. Sie sollen durch die folgenden Ausführungen unterstrichen werden und von dem in der vorliegenden Arbeit eingenommenen Standpunkt aus gewisse Erweiterungen erfahren.

Die Leitfähigkeit der betrachteten organischen Substanzen, die nicht aus Ionen aufgebaut sind, wird durch Verunreinigungen hervorgerufen, welche entweder in Form von Ionen oder in kolloider Verteilung vorliegen. In letzterem Falle findet der Ladungsaustausch auf Grund von inneren Grenzflächenpotentialen statt. Würstlin fand infolgedessen besonders bei Igelitmischungen hohen Weichmachergehaltes Leitfähigkeiten, die die Leitfähigkeit des reinen Weichmachers übersteigen. Die gleichen Erscheinungen können bei der Messung des Isolationswiderstandes von paraffinhaltigen Isolierölen und bei Isolieröl-Harzmischungen beobachtet werden. Mit steigendem Polyvinylchloridgehalt wird die Beweglichkeit der Solvathüllen immer geringer, und es bleibt schließlich nur die Leitfähigkeit durch Ionen übrig. Die Beweglichkeit der Ionen ist wiederum von der Viskosität des organischen Mediums abhängig. Sie steigt bei Temperaturerhöhung im Maße der Viskositätsabnahme des betrachteten Systems. So wurde von Whitehead (9) für Isolieröle das Produkt aus Viskosität und Leitfähigkeit als eine temperaturunabhängige Konstante gefunden. Dieses Produkt bleibt nun nicht nur für jedes einzelne Öl in einem großen Temperaturbereich konstant, sondern weist auch für alle praktisch brauchbaren Isolieröle ungefähr den gleichen Wert auf, da sowohl deren Ionengehalt als auch besonders deren Viskosität für bestimmte Temperaturen in engen Grenzen festliegen. Ähnliche Verhältnisse sind auch bei Isolationsmischungen auf der Basis von Polyvinylchlorid zu erwarten. In Übereinstimmung mit allgemeinen Meßresultaten von Jenkel (10) zeigt die praktische Erfahrung, daß Isolationsmischungen mit einem spez. Widerstand von ca. $5 \cdot 10^{13}$ Ohm · cm die gleiche Härte besitzen. Eine gummiartig weiche Igelitisolation mit hochwertigen elektrischen Eigenschaften ist nicht möglich, da eine derartige Masse nur durch verhältnismäßig große Weichmacher-Beimischung erhalten werden kann. Infolge der dadurch bedingten geringeren Viskosität der Mischung haben die Ionen eine größere Beweglichkeit und verursachen einen geringeren Isolationswiderstand.

Die Tatsache, daß man die Leitfähigkeit von weichmacherfreien Polyvinylchloridfolien durch Auswaschen mit Wasser erhöhen kann, ist ein Beweis für den Stromtransport durch Ionen von Verunreinigungen und von thermischen Spaltprodukten (11). Wie eigene Beobachtungen zeigen, liegen die gleichen Verhältnisse auch bei weichgemachten Isolationsmischungen vor. Der Isolationswiderstand igelitisolierter Adern durchläuft bei mehrtägiger Wasserlagerung zunächst ein Minimum, um dann über seinen Ausgangswert hinaus weiter anzusteigen (Fig. 2). In diesem Zusammenhang dürfte der Hinweis von Interesse sein, daß man aus Igelit PCU (Typ K) 1—2 Gewichtsproz. löslicher Substanzen mit Wasser extrahieren kann (Emulgier- und Stabilisiermittel).

Wie Würstlin ebenfalls schon sagt, hat die elektrische Leitfähigkeit eines Weichmachers auf die Leitfähigkeit einer damit hergestellten Isolationsmischung keinen Einfluß. Es geht aus

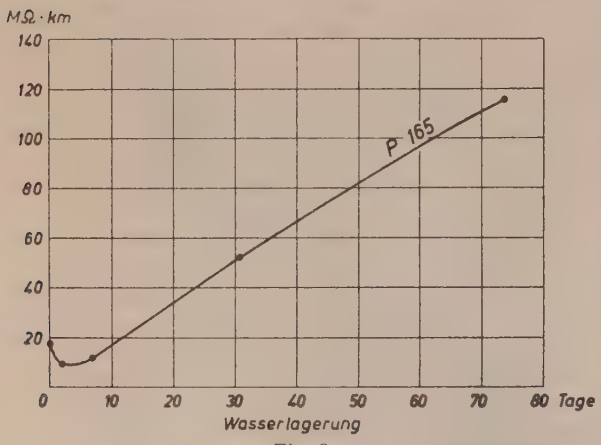


Fig. 2

seinen Messungen hervor, daß die Viskosität einer Aufquellung von 3 Proz. PCU im Weichmacher gegenüber der Viskosität des Weichmachers allein bei konstanter Temperatur bereits um fast 3 Zehnerpotenzen steigt. Denkt man an die technisch gebräuchlichen Mischungen von mindestens 50 Proz. Igelitgehalt, so ist durchaus verständlich, warum die Verschiedenheit des spezifischen Widerstands der Weichmacher (dieser bewegt sich zwischen 10^6 und 10^{11} Ohm · cm) ohne Einfluß auf den spezifischen Widerstand damit hergestellter Isolationsmischungen ist.

Zum Abschluß dieses Kapitels noch einige Worte zum Bild 1 „Spezifischer Widerstand weichgemachter Polyvinylchloridmassen in Abhängigkeit von der Konzentration" der Veröffentlichung von Würstlin (5). Es sei gestattet, dieses als Fig. 3 hier wiederzugeben. Es fällt auf, daß

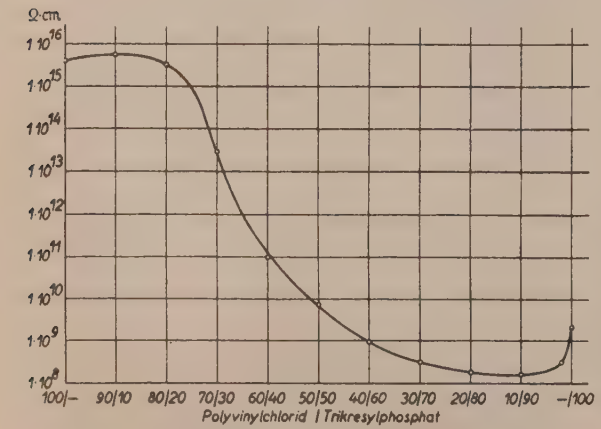


Fig. 3. Spezifischer Widerstand weichgemachter Polyvinylchloridmassen in Abhängigkeit von der Konzentration (20° C) (nach F. Würstlin).

zwischen 0 und 20 Proz. Weichmachergehalt der spez. Widerstand der Mischung praktisch konstant bleibt. Dieses Gebiet dürfte nach der hier entwickelten Vorstellung das der primären Solvatation sein, in welchem sich die Solvathülle bis zu ihrer Sättigung aufbaut. Nach Erreichen der Sättigungskonzentration sinkt der Isolationswiderstand schnell ab, da nun der um die Solvathüllen in freierer Bindung angelagerte Weichmacher eine größere Beweglichkeit der Ionen zuläßt. Zu der Ionenbewegung gesellt sich mit steigendem Weichmachergehalt die Bewegung der Solvathüllen, die den Kurvenverlauf am unteren Ende bestimmt. Der Weichmachergehalt einer praktisch brauchbaren Isolationsmischung muß so gewählt werden, daß ihm Isolationswerte im oberen, steil abfallenden Kurventeil entsprechen. Wird der Weichmachergehalt so niedrig bemessen, daß die Sättigungskonzentration innerhalb der Solvathüllen noch nicht erreicht ist, so kann man die Beobachtung machen, daß trotz Einwalzen des Weichmachers bei genügend hoher Temperatur das Walzfell bei Biegebeanspruchungen trübe, d. h. optisch inhomogen wird. Es bilden sich zwischen den Solvathüllen Risse, da das Bindemittel fehlt.

D. Anwendung der entwickelten Anschauungen auf die praktische Mischungstechnik und auf die Prüfbedingungen für Weichmacher.

Auf Grund der bisher entwickelten Anschauungen müssen folgende Gesichtspunkte bei der Herstellung einer Igelitmischung mit speziellen Eigenschaften beachtet werden:

1. Zur Erreichung der gleichen Viskosität, speziell der gleichen Härte bei Isolationsmischungen, muß man bei Anwendung dünnflüssiger Weichmacher eine entsprechend geringere Menge wählen als bei Verwendung zähflüssiger Weichmacher.

2. Will man eine besonders kältebeständige Mischung erreichen, so muß man entweder unter Verzicht auf eine gewisse Härte und damit auf ein gutes Isolationsvermögen den Weichmachergehalt erhöhen oder einen Weichmacher wählen, der eine geringere Neigung der Viskositätskurve aufweist. Man erhält damit gleichzeitig eine bessere Wärmebeständigkeit der Mischung.

Um z. B. eine für Isolationszwecke geeignete Mischung zu entwickeln, wird man zunächst die Viskosität der zur Verfügung stehenden Weichmacher bei 20° messen. Auf Grund der vorliegenden Erfahrungen setzt man dann die entsprechenden Weichmachergehalte fest, um die notwendige

Härte der Mischungen zu erreichen. Soll gleichzeitig die Forderung einer guten Kälte- und Wärmebeständigkeit erfüllt werden, so muß der Viskositäts-Temperatur-Verlauf der entsprechenden Weichmacher in Betracht gezogen werden. Man wählt den Weichmacher mit der flachsten Viskositätskurve aus und kann daraufhin den auf Grund der Viskositätsmessung bei 20° C in Aussicht genommenen Prozentgehalt noch etwas herabsetzen. Die Viskosität der Mischung ist dann bei dem verlangten Kältegrad noch ausreichend, um ein Splittern bei der Kälteprüfung zu verhindern, andererseits ergibt der verminderte Weichmachergehalt eine weiter gesteigerte Härte, d. h. einen erhöhten Isolationswiderstand und eine erhöhte Wärmebeständigkeit. Dieses Beispiel erklärt gleichzeitig die im DRGM. 1482642 beschriebenen Vorzüge des Weichmachers ED 140, zeigt jedoch, daß sich die dort geschilderten günstigen Eigenschaften auch mit allen den Weichmachern erreichen lassen, die ähnliche Kennzahlen für die Viskosität und den Viskositätsverlauf besitzen, wie dies z. B. bei den Weichmachern I 1204, Produkt 1879 und ED 242 der Fall ist.

Der Unterschied zwischen Weichmachern verschiedener Viskosität bei 20° C, jedoch gleicher Neigung der Viskositäts-Temperatur-Kurve, gestattet weitere praktische Auswertungen. Dünnflüssige Weichmacher mit flacher Viskositätskurve ermöglichen die Herstellung kältebeständiger Isolationsmischungen mit einem verhältnismäßig kleinen Verlustwinkel, bedingen jedoch eine erhöhte Temperatur (ca. 170° C) beim Umpressen einer Leitung. Zähflüssige Weichmacher mit flacher Viskositätskurve führen zu Isolationsmischungen mit guter Kältebeständigkeit, welche jedoch infolge des relativ hohen Weichmachergehaltes einen hohen Verlustwinkel besitzen. Diese Mischungen erlauben eine Verarbeitung bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen (140° C), d. h. auf den für die Herstellung gummiisolierter Leitungen vorhandenen Maschinen.

Für die Prüf- und Abnahmebedingungen der Weichmacher müssen folgende Forderungen gestellt werden:

1. Die Viskosität der einzelnen Lieferungen eines Weichmachers muß bei einer festgesetzten Temperatur praktisch konstant bleiben.
2. Der Neigungswinkel der Viskositäts-Temperatur-Kurve muß für die einzelnen Lieferungen eines Weichmachers innerhalb bestimmter Temperaturintervalle in engen Grenzen festgelegt werden.

Nur bei weitgehender Einhaltung der entsprechenden Kennzahlen können die praktisch wichtigen Eigenschaften einer einmal gewählten Mischung, wie z. B. Kälte- und Wärmebeständigkeit sowie Isolationswiderstand, unverändert aufrechterhalten werden. Aus diesem Grunde erscheinen die in der Veröffentlichung der Arbeitsgruppe für Chemie der Kunststoffe im VDCh. (1) zugelassenen Grenzwerte für die Viskositäten der einzelnen Weichmacher viel zu weit auseinanderliegend, als daß sie den praktischen Zwecken gerecht würden.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wird die Abhängigkeit der mechanischen und elektrischen Eigenschaften weichgemachter Polyvinylchloridmassen von der Viskosität und dem Viskositäts-Temperatur-Verlauf der gebräuchlichen Weichmacher beschrieben. Im Zusammenhang damit werden Vorstellungen über den inneren Aufbau derartiger Mischungen entwickelt, die sich als nützlich für die Praxis erwiesen haben.

* * *

Meinem Abteilungsleiter, Herrn Dipl.-Ing. E. Badum, danke ich für sein stets förderndes Interesse an dieser Arbeit. Ebenso bin ich Frau Dr. Erika Meder für die sorgfältige Ausführung der Viskositätsmessungen zu Dank verpflichtet.

Schrifttum.

1. P. Nowak und W. Esch, Kunststoffe **31**, 401 (1941).
2. E. Jenckel, Kunststoffe **31**, 209 (1941).
3. W. Kuhn, Angew. Chem. **49**, 858 (1936); F. H. Müller, Kolloid-Z. **95**, 316 (1941); K. Ueberreiter, Angew. Chem. **53**, 247 (1940).
4. H. Erbring und M. Takei, Kolloid-Z. **96**, 336 (1941).
5. F. Würstlin, Kunststofftechnik **11**, 269 (1941).
6. Walter M. Münzinger, Kunststoffe **31**, 389 (1941).
7. L. Ubbelhode, Zur Viskosimetrie, 3. Auflage (Leipzig 1940).
8. K. Ueberreiter, Chem. Fabr. **15**, 5 (1942).
9. J. B. Whitehead, Trans. Amer. J. Engr. **52**, 667 (1933).
10. E. Jenckel, Angew. Chem. **54**, 475 (1941).
11. DRP. 714199 vom 25. 11. 1941.

Referate.

I. Grenzschichtforschung

(Physik und Chemie der Grenzschichten, Kapillarität, Adsorption, heterogene Katalyse usw).

Rienäcker, G., und R. Burmann, **Die Hydrierungsaktivität von Nickel-Kupfer-Mischkatalysatoren.** (J. prakt. Chem. **158**, 95, 1941.)

Verff. haben in früheren Arbeiten die Aktivität von Ni—Cu-Mischkatalysatoren am Äthylen studiert und gefunden, daß bis zu einem Gehalt von 20 Atom-Proz. Ni herab die Aktivität des Mischkatalysators etwa der des reinen Nickelkatalysators entspricht. — Bemerkenswert erscheint die Tatsache, daß der Farbumschlag der Legierung Ni—Cu von silber nach rot im gleichen Mischungsgebiet auftritt. — Die Aktivität eines Katalysators, so wird von den Verff. angenommen, setzt sich zusammen aus der Aktivierungsenergie (die möglichst gering sein muß) und der Anzahl der „aktiven Stellen". Es hatte sich gezeigt, daß bei Zumischung von Kupfer zu Nickel die Anzahl der „aktiven Bezirke" zwar größer wird, daß aber gleichzeitig die Aktivierungsenergie ebenfalls zunimmt, so daß im Endeffekt die Aktivität des Mischkatalysators etwa bis 20 Atom-Proz. Ni gleich bleibt.

Verff. untersuchen in der vorliegenden Arbeit die Hydrierungsaktivität von Ni—Cu-Mischkatalysatoren in reinem Zustand und aufgetragen auf Trägersubstanzen. Als zu hydrierende Substanz wird Zimtsäure verwendet. Nach den oben beschriebenen Versuchen an Äthylen konnte vorausgesagt werden, daß, da beim reinen Nickel die Aktivierungsenergie klein ist, aber die Zahl der „aktiven Stellen" gering, diese letztere durch Aufbringen des Katalysators auf eine Trägersubstanz erhöht werden könnte und somit dadurch die Aktivität eines Katalysators mit viel Nickel vergrößert werden könnte. Bei Katalysatoren, die mehr Kupfer enthalten, ist von Haus aus bei größerer Aktivierungsenergie die Zahl der „aktiven Stellen" bereits so groß, daß durch Aufbringen eines solchen Katalysators auf einen Träger nicht mit Erhöhung der Aktivität gerechnet werden kann.

Die Versuche ergaben, daß bei Ni—Cu-Mischkatalysatoren ohne Träger das Maximum an Aktivität (gemessen an Wasserstoffverbrauch in ccm pro Minute und g Katalysator) bei einer Mischung von etwa 60 Atom-Proz. Ni liegt. Wie vorausgesagt, nimmt jedoch bei Auftragen des Katalysators auf eine Trägersubstanz die Aktivität des Katalysators mit Zumischung von Kupfer ständig ab; so daß bei 100 Proz. Nickel die Aktivität des Katalysators mit Träger etwa 10mal so groß ist wie die des Katalysators ohne Träger (bei gleichen Metallmengen), bei einem Gehalt von 60 Atom-Proz. Ni ist jedoch das Verhältnis der Aktivität des Katalysators mit Träger zu der des Katalysators ohne Träger wie 1:3. Die Wirkung des reinen Nickelkatalysators wird also durch Aufbringen auf eine Trägersubstanz wesentlich verstärkt, mit steigender Zumischung von Cu wird jedoch die Verstärkung weit geringer. Zu bemerken ist schließlich noch, daß sich Katalysatoren mit 50 Proz. Ni und 50 Proz. Cu, die als Mischkristall vorliegen, etwa dreimal größere Aktivität gegenüber solchen aufweisen, bei denen die beiden Metalle im gleichen Verhältnis als Gemenge vorliegen. P.

II. Film- und Fadenforschung

(einschl. lamellar- und fibrillardisperser Systeme.)

Müller, F. H.-Leipzig, Physikalisches Institut der Universität, **Eine einfache Apparatur zur Messung der Diffusion von Gasen durch Folien. (Zur Diffusion von Gasen durch hochpolymere Stoffe I.)** (Physik. Z. **42**, 48, 1941.)

Um die Zeit für Diffusionsmessungen möglichst abzukürzen, hat Verf. eine Methode entwickelt, um sehr kleine diffundierte Gasmengen genau messen zu können. Bei kondensierbaren Gasen (Wasserdampf usw.) wird die diffundierte Dampfmenge in einer kleinen Ausfriertasche kondensiert und dann nach Wiederverdampfen durch Volumenbestimmung ermittelt. Für nicht kondensierbare Gase wurde eine nach Art des Mc Leod arbeitende Volumenmessung angewandt. Mit Hilfe dieser Methoden ist es möglich, innerhalb kurzer Zeiten (Minuten bis Stunden) relativ genaue Diffusionsmessungen an Membranen auszuführen. Es werden für eine Triazetatfolie Messungen für D in 10^{13} mol cm/cm² torr h: H_2 = 230; He = 225, H_2O = 580000, Ne = 60, A = 16, Kr = 15, X = 2 sowie Bestimmungen der H_2O-Diffusion für eine Reihe verschiedener Folien (Polystyrol, Polyvinylchlorid, Benzylzellulose und Triazetatfolie) angeführt und mit denen anderer Autoren verglichen. K. Hoffm.

Müller, F. H.-Leipzig, Physikalisches Institut der Universität, **Fadenentstehung, Fadeneigenschaften und molekulare Struktur. (Molekularphysikalische Betrachtungen über den Spinnprozeß.)** (Physik. Z. **42**, 123, 1941.)

Übersicht über die bei Fadenmolekülen beim Spinnen und nachfolgendem Ausfällen zu erwartenden Molekülorientierungen. Im allgemeinen statistische Parallelorientierung in der Fadenrichtung, an der Peripherie in etwas verstärktem Maße, wie Untersuchungen der Doppelbrechung eines mehr oder weniger stark abgeschliffenen Polystyrolfadens zeigen. K. Hoffm.

Görlich, P.-Dresden, Laboratorium der Zeiss Ikon, **Beitrag zur Frage der Sekundäremission aufgedampfter Erdalkalimetallschichten.** (Physik. Z. **42**, 129, 1941.)

Es wird gezeigt, daß es möglich ist, Erdalkaliaufdampfschichten auf Metallunterlage durch Hochfrequenzglimmentladungen in Edelgas zu sensibilisieren. Als wahrscheinlichste Deutung wird eine Strukturänderung der Schicht in Betracht gezogen. Die Messung der Sekundäremission in Abhängigkeit von der Schichtdicke ergibt ein Maximum bei mittleren Schichtdicken. Es läßt sich daraus jedoch nicht schließen, daß die Sekundärelektronenemission in erster Linie von der Austrittsarbeit abhängt. (Übersicht des Verfassers.) K. Hoffm.

III. Kolloidforschung.

Graue, G., und H.-W. Koch-Dahlem, **Die Diffusion von Gasen in festen Körpern, untersucht am Eisenoxyd und Eisen-Aluminiumoxyd.** (Ber. Dtsch. chem. Ges. **73**, 984, 1940.)

Die mit Ammoniak bei 20° C aus Eisennitrat oder

seiner Mischung mit Aluminiumnitrat gefällten Präparate sind röntgenographisch amorph. Schon eine frühere Untersuchung hatte gezeigt, daß sich der beim Erhitzen allmählich eintretende Übergang ins Gitter mit den Emanationsmethoden sehr gut verfolgen läßt. Entweder waren Spuren Radiothor als Emanationsspender bei der Fällung anwesend gewesen, oder es wurde die Eindringungsfähigkeit von Emanation in die verschieden behandelten Präparate bestimmt. Mit dem Übergang in das Gitter vermindern sich die Poren und damit die Diffusionen.

Bei den Al_2O_3-haltigen Präparaten bildet sich das Gitter erst bei etwas höherer Temperatur aus als beim reinen Fe_2O_3. Auch ein kleiner (z. B. 10 Proz.) Gehalt an Al_2O_3 konserviert die Umordnung. R. E. Lg.

Ghosh, J. C., und N. G. Basak, **Untersuchungen über die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit von Solteilchen in ihrer Abhängigkeit vom Redoxpotential des flüssigen Mediums.** (J. Indian chem. Soc. **17**, 721, 1940.)

Die kataphoretische Beweglichkeit von wässerigen Au- oder Pt-Solen ist in der Hauptsache abhängig von der Elektronenaktivität des Mediums, welche das Redoxpotential des Mediums bestimmt. Demgegenüber tritt der Einfluß der spezifischen Ionenadsorption in den Hintergrund. R. E. Lg.

Mikhalev, P. F., A. A. Ulijanow und F. M. Shemiakin, **Einfluß von Strahlungen bei der Korrosion von Metallen auf die Zerstörung von periodischen Niederschlägen von $Ag_2Cr_2O_7$ in Gelatine.** (C. R. (Doklady) Acad. Sci. URSS. **25**, 32, 1939.)

Statt der Zwiebelschalen bei den Versuchen von Stempell und v. Romberg werden hier mit $HgCl_2$ bestrichene Al- oder Mg-Platten in einigem Abstand von der Gallertschicht angebracht. Unter ihnen bleibt die Ringbildung aus. R. E. Lg.

Graue, G., und N. Riehl-Dahlem, **Diffusionsverhalten und Porenstruktur des Eisenoxyds.** (Angew. Chem. **52**, 112, 1939.)

Da γ-Fe_2O_3 das gleiche Spinellgitter wie Fe_3O_4 hat, müssen in ihm einige Fe-Plätze unbesetzt sein. Diese ermöglichen Diffusion, z. B. von Emanation, auch dann, wenn das Gitter einwandfrei ist. Bei der Überführung in α-Fe_2O_3 werden diese atomaren Diffusionswege zugebaut. Die Hahn'sche Emanationsmethode ist ausgezeichnet geeignet, diese innere Oberfläche zu beurteilen, die sich röntgenographisch noch nicht äußert. R. E. Lg.

IV. Methoden, Apparate und Analyse.

Winkelmann, H., **Neue Meßgeräte für die Bestimmung der Dickflüssigkeit von Glasuren-, Farb- und Leimlösungen.** (Sprechsaal Keramik, Glas, Email **73**, 382, 1940.)

Empfehlung der Viskosimeter von Höppler und Kämpf. R. E. Lg.

Gotô, H., **Kieselsäure-Bestimmung.** (Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. Ser. I **29**, 440, 1940.)

Nimmt man die eingedampfte und bei 130° C geröstete SiO_2 mit verdünnter HCl auf, so bildet sich ein kleiner Teil echt gelöster SiO_2, die bei der Bestimmung verlorengeht. Filtration durch ein mit Kollodium überzogenes Filtrierpapier hält sie nicht zurück. Behandlung mit wasserarmem Eisessig macht sie aber unlöslich. R. E. Lg.

Babcock, C. L., **Messung der Oberflächenspannungen an geschmolzenem Glas nach einem veränderten Zylindereintauchverfahren.** (J. Amer. ceram. Soc. **23**, 12, 1940.)

Die Kraft, mit welcher ein Hohlzylinder in eine Flüssigkeit hineingezogen wird, erreicht dann ein Maximum, wenn der Randwinkel zwischen den beiden Medien Null ist. Das Verfahren des maximalen Blasendrucks gibt vergleichbare Resultate. R. E. Lg.

Tagger, J.-Innsbruck, Physikalisches Institut der Universität, **Bestimmung der Kapillaritätskonstante mit der „Mohr"schen Waage.** (Physik. Z. **42**, 53, 1941.)

An einer Mohr'schen Waage (die mit einer zusätzlichen Dämpfung versehen war) wird ein Metallstreifen (Querschnitt ca. 1 · 15 mm) ausbalanciert und dann in die Flüssigkeit eingetaucht. Damit die Mohr'sche Waage wieder einspielt, muß die Tauchtiefe so groß sein, daß sich Auftrieb und Oberflächenkräfte das Gleichgewicht halten. Bei bekannten spezifischen Dichten usw. ist also die Tauchtiefe ein Maß für die Kapillaritätskonstante. Es wurden sehr unterschiedliche Werte, je nach Vorbehandlung (Glühen usw.) gefunden, die das Verfahren weniger für allgemeine Messungen als für spezielle Untersuchungen der Einflüsse auf die Konstanten geeignet erscheinen lassen. Für Pt wurden nach Ausglühen Werte bis 80 mg/cm und nach Aufbewahren in mit Wasserdampf gesättigter Luft nur 19 mg/cm gefunden. K. Hoffm.

Ardenne, M. v.-Berlin-Lichterfelde-Ost, **Zur Bestimmung des Auflösungsvermögens von Elektronenmikroskopen.** (Physik. Z. **43**, 72, 1941.)

Für derartige Bestimmungen ist das Vorliegen geeigneter Testobjekte ein Haupterfordernis. Verf. stellt solche durch Aufdampfen einer Goldschicht im Vakuum auf einen Trägerfilm dar, wobei die eine Hälfte des Filmes durch eine in geringem Abstand vom Trägerfilm befindliche Rasiermesserschneide abgedeckt wird. Man kann auf diese Weise eine hinreichend diffuse Grenze bekommen, in der Teilchen mit sehr geringen Abständen noch getrennt wahrgenommen werden können. Im Elektronenmikroskop konnten auf diese Weise in der keilförmigen Übergangsschicht noch Teilchen getrennt erkannt werden (in der Reproduktion verhältnismäßig schlecht zu erkennen), deren Abstand 2,2—3,2 mμ betrug. K. Hoffm.

V. Kosmische Physik, Mineralogie und Agrikulturchemie.

ten Bruggencate-Potsdam, **Interstellare Linienabsorption.** (Naturwiss. **28**, 289, 1940.)

Die Dichte in unserem Sternsystem ist maximal $6 \cdot 10^{-24}$ g/ccm. Die Hälfte davon ist in den Sternen konzentriert. Schwerer ist zu entscheiden, welcher Anteil von den verbleibenden $3 \cdot 10^{-24}$ g/ccm interstellarer Materie auf feste Partikel entfällt und welcher gasförmig ist. Nach der Rotverfärbung ferner Sterne ist die interstellare Dichte der rund 10^{-5} cm großen Teilchen 10^{-26} g/ccm. Die Hauptmasse ist also gasförmig.

Die Temperatur, welche diese Partikel im interstellaren Strahlungsfeld annehmen können, liegt nur wenige Grad über dem absoluten Nullpunkt. R. E. Lg.

VI. Biochemie und Medizin.

Küster, E.-Gießen, **Die Zelle und die Gewebe der planzlichen Organismen.** (L. v. Bartelemy, Hdb. d. Biologie, Bd. IV, Akad. Verlagsgesellschaft Athenaion, Potsdam 1942.)

Meist findet man ausgesprochene Unterschiede zwischen den Pflanzen- und den Tierzellen. Zuweilen fehlt aber ersteren die meist charakteristische Membran. Sie können zeitweise nackt und beweglich auftreten, so daß sie nur der Chlorophyllgehalt als Pflanzenzellen kennzeichnet. Die sonst in letzteren so stark auftretenden Vakuolen (deren hoher Gehalt an Zucker usw. das reversible Verhalten veranlaßt) können bei jugendlichen Zellen stark zurücktreten, das damit unmischbare Protoplasma, also wie bei den Tierzellen, vorwiegen. Als dritte Komponente neben dem lebenden Protoplasma und Kern bezeichnet Küster die ebenfalls an sich lebenden Plastiden.

Im Epithel sind die Spaltöffnungen von großer Bedeutung für den Gasaustausch zwischen außen und den lufterfüllten Interzellularräumen. Ihre Entstehung bei der Zellteilung und ihre Öffnungsweite je nach dem Turgor werden geschildert. — Für die Kolloidchemie besonders wichtig sind die Worte über die Entstehung der Leitbündel aus Zellreihen durch vollständigen oder teilweisen Wegfall der Querwände. Die Frage bleibt noch offen, weshalb die Gefäße (Xylem) das Wasser, die Salze und die Kohlehydrate leiten, die Siebröhren (Phloem) dagegen die stickstoffhaltigen Stoffe. R. E. Lg.

Bálint, Péter, und Marianne Bálint-Medizinische Klinik der Erzsébet-Universität, Pécs, **Über die chemische Zusammensetzung der menschlichen Bluteiweißkörper. III. Mitteilung: Die Zusammensetzung des Globins normaler Personen und nicht fiebernder Kranker.** (Biochem. Z. **308**, 83, 1941.)

Die Globine von gesunden und nicht anämischen kranken Menschen, mit Ausschluß von Patienten mit fieberhaften Infektionskrankheiten, weisen den gleichen Gehalt an Tyrosin, Tryptophan, Zystin, Arginin und Histidin auf, so daß ihre chemische Identität ziemlich sicher erwiesen ist. Eine Ermittlung der Periodenzahlen nach Bergmann und Niemann (J. biol. Chemistry **51**, 427, 1922) aus den nach dem Prinzip der Fehlerquadrate (Pütter, Die Auswertung zahlenmäßiger Beobachtungen in der Biologie, W. de Gruyter, 1929) berechneten Mittelwerten ergibt für das Globin ein minimales Molekulargewicht von 34500 in Übereinstimmung mit dem von Svedberg gefundenen Wert (Kolloid-Z. **51**, 10, 1930). Sch.

Bamann, E., und O. Schimke (Pharmazeutische Abteilung des Chemischen Instituts, Tübingen), **Über die Mangan- und Kobaltaktivierung der Dipeptidasen. I. Mitteilung: Zur Kenntnis der Peptidasen.** (Biochem. Z. **308**, 130, 1941.)

Bei Organ-Dipeptidasen aus Niere, Leber, Milz, Pankreas und Darmschleimhaut vom Schwein, sowie aus Leber und Darmschleimhaut vom Schaf wird die Wirksamkeit gegenüber Leuzylglyzin durch 0,001 mol. Mn-Ionen um 50—200 Proz. erhöht, während Mg-Ionen selbst in 10facher Konzentration eine geringere Wirkungssteigerung, Co-Ionen fast stets eine geringe Hemmung hervorrufen. Im Gegensatz zu diesen Befunden wird aber bei Serum-Dipeptidasen aus Schweine-, Schaf- und Rinder-Seren außer durch Mn- und Mg- auch durch Co-Ionen eine Steigerung der Leuzylglyzinspaltung — gelegentlich sogar um das 10—15fache des Versuches ohne Zusatz — erreicht. Die im menschlichen Serum von Karzinomträgern vorhandenen Dipeptidasen spalten Leuzylglyzin auch nach langen Versuchszeiten nur höchstens zu 50 Proz. und werden von Mn-Ionen nur unerheblich aktiviert. Dagegen wird bei Dipeptidasen aus Leukozyten vom Schaf, Schwein und Rind die Spaltung von Leuzylglyzin in den Anfangszeiten um mehrere 100 Proz. gesteigert, ohne daß jedoch mit und ohne Mn-Ionen ein Umsatz von 50 Proz. überschritten würde. Auch bei den nur schwach wirksamen Dipeptidasen aus Harn, Speichel und Liquor cerebrospinalis kann eine fördernde Wirkung des Mn auf die Spaltung des Leuzylglyzins festgestellt werden.

Ganz anders als alle tierischen Dipeptidasen verhalten sich die pflanzlichen, aus Hefe und Aspergillus oryzae gewonnenen Dipeptidasen, bei denen eine beträchtliche Hemmung der Leuzylglyzinspaltung durch Mn- und Co-Ionen auftritt.

Dieses so verschiedenartige Verhalten der „Leuzylglyzinpeptidasen" gegenüber Metallionen je nach ihrer Herkunft aus dem Pflanzen- oder Tierreich, aus verschiedenen Tierarten oder verschiedenen Organen desselben Tieres, läßt die Vermutung aufkommen, daß ein ganz bestimmter Enzymzustand für den qualitativen und quantitativen Verlauf der Spaltungen verantwortlich ist. Sch.

Suolahti, O., und T. Laine (Biochemisches Institut, Helsinki), **Über den Einfluß des Formaldehyds auf die Alkalidenaturierung des Serums.** (Biochem. Z. **308**, 216, 1941.)

Mit Hilfe des Höppler'schen Viskosimeters wird festgestellt, daß durch Einwirkung von 0,5 Proz. NaOH auf Pferdeserum eine Zunahme der Viskosität eintritt, die nach einiger Zeit wieder abnimmt. Vergleichsversuche mit dem Polarographen der Firma Nejedly, Prag, ergaben eine der Viskositätszunahme parallel laufende Erhöhung der Zystinstufe (zweite Stufe des Polarogramms), während die von Peptidbindungen verursachte erste Stufe nicht wesentlich erhöht wird. Zugabe von 0,3 Proz. 35proz. Handelsformalin vor obigem Alkalizusatz verhindert die Viskositätszunahme und bringt die polarographisch nachweisbaren S—S-Bindungen zum Verschwinden. Wird jedoch die gleiche Formalinmenge erst zugefügt nachdem das Alkali bereits 10 Minuten auf das Serum eingewirkt hat, so tritt eine unerwartet hohe Viskositätszunahme ein. In diesem Fall ergibt die polarographische Vergleichsprüfung, daß die durch das Alkali erwirkte Vermehrung der S—S-Bindungen und auch die der Peptidbindungen durch das Zufügen des Formalins keine weitere Änderung erfahren. Die kräftige Viskositätszunahme ist jedoch von einer Abnahme der Diffusionskonstante begleitet, so daß eine aggregierende Wirkung des Formalins vermutet werden kann. Sch.

Schultze, Hermann E. (Chemisches Laboratorium der Behringwerke, Marburg/Lahn), **Über die Proteolyse von Eiweißfraktionen aus normalen und antitoxischen Seren durch Pepsin bei schwach saurer Reaktion. II. Mitteilung: Beiträge zur enzymatischen Eiweißanalyse.** (Biochem. Z. **308**, 266, 1941.)

Pepsin spaltet die Albumine aus normalen und antitoxischen Pferde-, Rinder- und Hammel-Seren bei einem p_H von 4,5 mit einer etwa 10- bis 30fach größeren Geschwindigkeit als die Globuline. Aus

diesem Grunde wird bei nativen Vollseren stets eine Spaltungsgeschwindigkeit beobachtet, die dem Albumingehalt proportional ist. Bei durch fraktionierte Salzfällung aus Diphtherie-, Tetanus- oder Perfringens-Pferdeserum erhaltenen Pseudoglobulinen macht sich eine im Vergleich zu normalen Pferde-Pseudoglobulinen verzögerte Spaltbarkeit bemerkbar. Diese kann jedoch nicht allein auf den Antitoxingehalt der Pseudoglobuline zurückgeführt werden, denn eine immunchemische Untersuchung des bei p_H 4,5 von Pepsin nicht angegriffenen Verdauungsrückstands bei Diphtherie-Pferdeseren ergibt, daß dieser aus mindestens drei verschiedenen Proteinen besteht. Von ihnen ist das selbst bei sehr antitoxinreichen Präparaten mengenmäßig überwiegende ein gegenüber Bestandteilen der Diphtheriebazillenkultur serologisch inaktives Protein, das wahrscheinlich in geringerer Menge auch in Normalseren vorkommt und den Hauptteil der die Immunstoffbildung begleitenden „Globulinvermehrung" ausmachen dürfte. Von den beiden übrigen Komponenten reagiert die eine streng spezifisch mit Diphtherie-Toxin, während die zweite ein gegen nichttoxisches Diphtheriebazillen-Protein gerichtetes Antikörper-Protein darstellt. Das letztere scheint stets in einem konstanten Mengenverhältnis zum eigentlichen Antitoxin vorzukommen.

Bei Säuregraden $<3{,}5$ wird die bei p_H 4,5 von Pepsin nicht angegriffene antitoxische Serumfraktion ebenso leicht gespalten wie normale Serumglobuline.

Die peptische Spaltung der Globuline bei p_H 4,5 wird bei Steigerung der Eiweißkonzentration von 0,04—1,28 Proz. viel stärker gehemmt als die der Albumine, was vermutlich mit der stärkeren Aggregationstendenz der Globulinteilchen zusammenhängt.

Bei Rinder- und Hammel-Seren wird die Bildung der Diphtherieantitoxine von einer starken Vermehrung der Hofmeister'schen Euglobulinfraktion begleitet, die jedoch im Gegensatz zu der im Diphtherie-Pferdeserum vermehrten Pseudoglobulinfraktion von Pepsin bei p_H 4,5 ebenso schnell gespalten wird wie normale Pferdeeuglobuline. Schließlich geht aus der Tatsache, daß Rinder- und Hammel-Antitoxin im Gegensatz zu Pferdeantitoxin unter den Versuchsbedingungen zerstört werden, hervor, daß die Diphtherieantitoxine verschiedener Tierarten in ihrem Aufbau stark voneinander abweichen.

Bei isolierten Globulinfraktionen wird eine bei p_H 3,0 und hohen Eiweißkonzentrationen optimale Eigenspaltung gefunden, die bei Immunglobulinen des Pferdeserums ausgeprägter ist als bei normalen. Es werden Erklärungsversuche für diese Selbstspaltung, der vorwiegend die Euglobulinfraktion verfällt, angeführt. Sch.

Maschmann, E. (Biochemische Abteilung des Forschungsinstituts für Chemotherapie, Frankfurt (Main), **Zur Kenntnis der Peptidasen des Blutserums.** (Biochem. Z. **308**, 359, 1941.)

Nach den zahlreichen Vorveröffentlichungen des Verfassers bedürfen die Peptidasen (Di- und Aminopoly-Peptidasen) beliebiger Herkunft der Ergänzung von Metallen allein oder in Kombination mit Zystein, um in vitro vollwirksam zu sein. Da wo Metalle allein aktivieren, kann je nach dem Substrat durch Fe, Mn, Co, Ca oder Mg eine optimale Aktivierung erreicht werden. Ist jedoch außer dem Metall noch ein Zusteinzusatz nötig, so beschränkt sich der aktivierende Einfluß fast immer auf Fe und Mn.

Auch bei den in dieser Abhandlung eingehend untersuchten Serumpeptidasen des Meerschweinchen-, Schaf- und Kaninchenserums ist ein Zusatz von Metallen zur Erzielung voller Aktivität erforderlich. Mg, Mn und Co wirken prinzipiell gleich, jedoch graduell verschieden. Eine in natürlichem Zustand beobachtete starke Überlegenheit der dipeptidatischen Wirksamkeit von Meerschweinchenserum gegenüber Schaf- und Kaninchenserum wird in Gegenwart der Metalle weitgehend ausgeglichen. Ein analoger Effekt tritt bei der Spaltung der Tripeptide in Erscheinung, wo die „natürlich" überlegen wirksamen Schaf- und Kaninchenseren durch Metalle nicht so kräftig aktiviert werden, wie das an sich nicht so wirksame Meerschweinchenserum. Das zugefügte Metall wird von den Peptidasen nicht fest gebunden, denn es kann durch Ammoniumsulfatfällung oder Dialyse vom Enzym getrennt werden. Hemmend auf die Serumpeptidasen wirken Nickel, Zystein, HCN und Pyrophosphat. Hydrazin, Phenylhydrazin, Hydroxylamin und Semikarbazid üben einen so geringen Einfluß auf das Spaltungsvermögen der Serumpeptidasen aus, daß eine aktive Karbonylgruppe im Ferment mit großer Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden kann.

Bei der Am_2SO_4-Fraktionierung des Serums fallen die Peptidasen des Meerschweinchen- und Kaninchenserums mit dem Albumin, die des Hammelplasmas und -serums zum größten Teil schon mit dem Globulin aus. Die Aktivierbarkeit und Hemmbarkeit der gefällten, von Globulin bzw. Albumin befreiten Peptidasen ist noch genau die gleiche wie im nativen Serum. Bei der Azeton- und Alkoholfällung der Serumeiweißkörper bleibt die nachträgliche Aktivierbarkeit der Peptidasen durch Metalle erhalten, doch macht sich eine starke Aktivitätseinbuße bemerkbar. Sch.

Schneider, F. (Kaiser-Wilhelm-Institut für Lederforschung, Dresden), **Zur Kenntnis der Peptidasen. V. Mitt. Versuche zur Abtrennung eines coenzymartigen Faktors der Hefedipeptidase.** (Biochem. Z. **308**, 399, 1941.)

Während Aminopolypeptidase aus Hefe nach den Ergebnissen vorhergehender Untersuchungen (Biochem. Z. **298**, 8, 1938; **307**, 249, 414, 427, 1941; **308**, 247, 1941) durch Zusatz von Hefekochsaft und Chloriden zur Spaltung auch von Dipeptidasen angeregt werden kann, werden nach Grassmann und Klenk (Z. physiol. Chem. **186**, 26, 1929) hergestellte Dipeptidasetrockenpräparate durch keinen der beiden Zusätze, getrennt oder in Kombination, aktiviert. Nur bei solchen Dipeptidasetrockenpräparaten, die durch längeres Dialysieren oder eine bei p_H 5 bis 5,5 mit 80 Proz. Azeton durchgeführte Fällung eine Abschwächung erlitten hatten, konnte eine Aktivierung durch Hefekochsaft, nicht aber durch Chlorionen beobachtet werden. Da die Reaktivierung weitgehend von der Konzentration des zugefügten Kochsaftes abhängt, ist ein Reaktionsgleichgewicht zwischen den Fermentkolloiden und seinem kochbeständigen Co-Faktor anzunehmen. Die Frage der Mitbeteiligung von Metallspuren aus dem Kochsaft, ist chemisch noch näher aufzuklären. Sch.

Wiebalck, U., **Reifeteilung und Kohlehydratspiegel der Pflanze.** (Z. Bot. **36**, 161, 1940.)

Für den Gesamtablauf der Reifeteilung ist der Kohlehydratspiegel maßgebend, während die Chromosomenbindung primär bedingt wird vom

osmotischen Zustande der Pollenmutterzellen, vom Kohlehydratspiegel aber nur insofern, als dadurch der osmotische Zustand der Zellen beeinflußt wird. Aber auch die Wärme hat einen unmittelbaren Einfluß, und weitere Faktoren wirken gleichfalls mit. —r.

Ting, T. P., und R. E. Zirkle-Boston, **Wirkungen von Röntgenstrahlen auf die Permeabilität von Erythrozyten für Wasser und gewisse Nichtelektrolyte.** (J. cell. a. comp. Physiol. **16**, 269, 1940.)

Durch 33000 Röntgen-Einheiten steigt an Ochsenerythrozyten die Permeabilität für Wasser um 20, für Thioharnstoff um 6, für Äthylenglykol um 3 Proz. Auch der in hypotonischer Lösung im Endzustand erreichte Prozentsatz der Hämolysen wird umgekehrt proportional der durch die Bestrahlung bedingten Herabsetzung des Dampfdruckes der Erythrozyten (siehe ebendort **16**, 277) erhöht. —r.

Norris, Ch. H.-New York, **Elastizitätsstudien an dem Myxomyceten Physarium polycephalum.** (J. cell. a. comp. Physiol. **16**, 313, 1940.)

Die mit Glasnadel gedehnten Protoplasmastränge ergeben bei Zimmertemperatur einen Modul von $9 \cdot 10^4$ dyn/cm² (bei Längenzunahmen bis 40 Proz.), bei 10° einen etwa doppelt so hohen Wert (hierbei folgt das Objekt nicht mehr dem Hookeschen Gesetz). Durch Saponin bleibt die Elastizität auch bei tieferdringenden Veränderungen des Materials unverändert, so daß die gemessene Elastizität ihren Sitz nur im Innern haben kann. Chloräthonnarkose sistiert zwar die Strömung reversibel, beeinflußt aber die Elastizität gleichfalls nicht. —r.

Pease, D. C.-New York, **Hydrostatische Druckwirkungen auf die protoplasmatische Strömung im Plasmodium.** (J. cell. a. comp. Physiol. **16**, 361, 1940.)

Schon durch niedrige Drucke werden Teile von Physarum polycephalum solartig verändert (dünnere Wände des Netzwerkes, Abrundung der Kanten, erhöhte Strömungsgeschwindigkeit), bei Steigerung des Druckes erfolgt fast völlige Verflüssigung (Verringerung der Strömungsgeschwindigkeit, die jetzt von Oberflächenkräften beherrscht wird). Durch plötzliche Aufhebung hoher Drucke erfolgt Gelatinierung schon in 5 Sekunden und entsteht eine reversible Phasentrennung. In den Befunden wird eine Bestätigung der Ansicht von W. Seifriz gesehen, nach der die Strömungsbewegung an den Objekten durch lokale, rhythmische Kontraktionen des Plasmagels bedingt wird. —r.

Murphy, Q.-New York, **Die Temperaturwirkung auf die Viskosität von Amoeba dubia-Protoplasma.** (J. cell. a. comp. Physiol. **16**, 401, 1940.)

Die relative Viskosität bei derselben Temperatur, bei welcher zentrifugiert wird, nimmt mit abnehmender Temperatur zu, besonders zwischen 18 und 2°. Ihre Konstanz zwischen 12 und 3° in Versuchen von L. V. Heilbrunn ist darauf zurückzuführen, daß dieser bei Zimmertemperatur zentrifugiert hat und die Viskosität vorher abgekühlter Amöben während des Schleuderns stark zunimmt. —r.

Mast, S. O., und D. L. Hopkins-Baltimore, **Regulation des Wassergehalts von Amoeba mira und Anpassung an Veränderungen in der osmotischen Konzentration des umgebenden Mediums.** (J. cell. a. comp. Physiol. **17**, 31, 1941.)

Bei Kultur in Seewasser und Verdünnungen auf $^1/_{20}$ werden keine Größenunterschiede der Amöben gefunden. Die maximale Größe der Nahrungsvakuolen und die Flüssigkeitsausscheidung nach Nahrungsaufnahme aber sind umgekehrt proportional der osmotischen Konzentration des Mediums, und die Konzentration der Vakuolenflüssigkeit sinkt mit zunehmendem Vakuolenvolumen (außer nach Zusammenfließen von Vakuolen). Geschlossen wird auf das Vorkommen osmotisch aktiver Stoffe in den Nahrungsvakuolen und auf dadurch bewirkte Wasseraufnahme aus dem Plasma. Bei ausbleibender Nahrungsaufnahme bilden sich in den Vakuolen mitochondrienartige Körner. Die bei Überführen in Medien veränderter osmotischer Konzentration in etwa $^1/_4$ Stunde hervorgerufenen Volumzunahmen werden in 4- bis 6facher Zeit durch verstärkte Vakuolentätigkeit ausgeglichen. —r.

Steinbach, H. B.-Chicago, **Chlorid in den Riesenaxonen des Tintenfisches.** (J. cell. a. comp. Physiol. **17**, 57, 1941.)

Die Riesennervenfasern nehmen in Seewasser viel Chlorid auf und geben es in chloridarmen und -freien Salzlösungen wieder ab, verlieren in isotonischer Zuckerlösung sogar alles Chlorid. Geschlossen wird auf Permeabilität für Chloride; der Elektrolytgehalt der Zellen soll nicht durch Impermeabilität der Grenzschicht bedingt sein. —r.

Galambos, R., **Kennzeichen des Spannungsverlustes glatter Muskeln während Relaxation und folgender Dehnung.** (J. cell. a. comp. Physiol. **17**, 85, 1941.)

Körperlängsmuskeln von Stichopus, Fußmuskeln von Chiton und Teile des Fußmuskels von Strombus erschlaffen nach isometrischer Kontraktion wesentlich rascher (Fußmuskeln von Aplysia langsamer), als die Spannung nach Dehnung abnimmt; der zeitliche Verlauf dieser Spannungsabnahme bleibt bei dazwischen ausgelösten Kontraktionen (bei Aplysia: Dehnungen) unverändert. Daraus wird auf eine Bestätigung der Auffassung Jordan's geschlossen, nach welcher die Spannungsabnahme nach Dehnung plastisch bedingt und die Erschlaffung nach Kontraktion wesentlich verschieden davon ist. r.—

Gordon, H. K., und R. Chambers-New York, **Die Teilchengröße von Säurefarbstoffen und ihre Diffusibilität in lebende Zellen.** (J. cell. a. comp. Physiol. **17**, 97, 1941.)

Flimmerzellen des Froschherzen nehmen — ohne Rücksicht auf die Löslichkeit der Farbstoffe — nur solche mit Teilchenradius (bestimmt nach der Diffusionsmethode nach Fürth und Nistler; siehe Kolloid-Z. **58**, 356, 1932) $<6{,}4$ Å, Muskelfasern und Harnblasenepithelzellen nur solche mit Radius $<7{,}3$ Å auf. Die Anfärbung in N-Atmosphäre unterscheidet sich nicht von der aeroben, so daß auf die Abhängigkeit nur von physikalischer Diffusion geschlossen werden muß. —r.

Johannes, H.-Jena, **Beiträge zur Vitalfärbung von Pilzmyzelien, II. Die Inturbanz der Färbungen mit Rhodaminen.** (Protoplasma **36**, 181, 1942.)

Als „inturbant" sollen mit Strugger solche Färbungen gelten, bei denen weder unmittelbar nach dem Versuch, noch bei Weiterkultur der Objekte sichtbare Schädigungen der Zellen auftreten. Für Saprolegnia-Myzelien eignen sich unter den erprobten Farbstoffen dafür nur gepufferte Farblösungen von Rhodamin B, 3 B und S, von denen die letzte jedoch noch zu wenig einzudringen vermag. Die ersten beiden sind außerdem für die färberische Darstellung des

Chondrioms wertvoll (Versuche mit Basidiobolus). Ungeeignet sind Rhodamin 6 G und die Sulforhodamine. —r.

Jensen, A. B.-Skodsberg/Dänemark, **Studien über die Kälteresistenz von Pflanzenzellen.** (Protoplasma **36**, 195, 1942.)

Bei Nachprüfung der Versuche von Luyet und Mitarbeitern (siehe Kolloid-Z. **86**, 391) haben die plötzlich in flüssige Luft eingetauchten Protoplasten von Allium cepa ihre Plasmolysierbarkeit bewahrt; aber Zytoplasten und Kern waren bei dieser „Vitrifikation" (die übrigens Eisbildung nicht völlig auszuschließen vermag) sicher koaguliert, also abgestorben. Als Ursache der bestätigten Semipermeabilität muß die hohe Resistenz des Tonoplasten (der Grenzschicht zwischen Vakuole und Zytoplasma, die mindestens im nekrobiotischen Zustande dargestellt werden kann) angesehen werden. —r.

Mommaerts, W. F. H. M.-Leiden, **Der Askorbinsäuregehalt von Embryonalextrakten verschiedenen Alters.** (Protoplasma **36**, 204, 1942.)

Zur Untersuchung der Frage, ob Askorbinsäure als Agens der „alternden Extraktreihe" (nämlich aus 2 Tagen älteren Embryonen) zu betrachten ist, welche in vitro eine progressive Differenzierung beispielsweise osteogenetischer Zellen ergibt (P. J. Gaillard, Dissert. Leiden 1931), werden Askorbinsäurebestimmungen vorgenommen. Diese ergeben eine nur unwesentliche Veränderung des Gehalts mit dem Alter, so daß geschlossen wird, daß die Askorbinsäure in der Entwicklung im Überschuß vorhanden ist und die Differenzierung nicht spezifisch beeinflußt. —r.

Monné, L.-Stockholm, **Über Farben und Farbveränderungen lebender Zellen im Dunkelfeld.** (Protoplasma **36**, 222, 1942.)

Mitochondrien, Zilien, Geißeln, Spermienschwänze, Pseudopodien, Golgiapparat usw. leuchten im Dunkelfeld in bunten Farben, da sie sich während Entwicklung und Differenzierung der Zellen ebenso wie bei Einwirken dehydrierender und koagulierender Mittel verändern. Häufiger als Diffusfarben sind die als elektive Brechungs- und Beugungserscheinungen entstehenden Randfärbungen (geringe Brechungsunterschiede der Zellkomponenten und des wässerigen Mediums, aber sehr verschiedener Dispersionsverlauf). Die Farbveränderungen im Dunkelfeld werden zumal an Beispielen aus der tierischen Spermiogenese als Ausdruck veränderten Hydratationszustandes der Plasmakolloide beschrieben. Ferner werden einige optische Störungen besprochen und die Erscheinungen im Ultropak mit denen im Ultramikroskop verglichen. —r

Thümmler, Rud.-Müncheberg, **Einige Beiträge zur physiologischen Analyse der Rauchschäden.** (Protoplasma **36**, 254, 1942.)

Unter den Schäden durch H_2SO_3 werden nicht die akuten Rauchschäden, sondern die chronischen und außerdem die Stimulation der Photosynthese als Probleme herausgegriffen, mit denen sich die Gaswechselphysiologie und die Struktur- und Konstitutionsforschung zu befassen haben; für letztere werden Erfolge mit zellphysiologischen Methoden erwartet. So wird an plasmolysierten Epidermen von Rhoeo die verlangsamte Deplasmolyse bei Vorkommen von H_2SO_3 verfolgt und an pathologischen Befunden herausgestellt das Platzen und Schrumpfen der Protoplasten, die Tonoplastenbildung, die vorzeitige Kappenplasmolyse und das Auftreten hyaliner Plasmablasen, geteilter Vakuolen und systrophischer Plasmaballungen. Neben einer Besprechung des Einflusses der Plasmolytika KCl, Trauben- und Rohrzucker besonders auf das Platzen der Objekte wird der antagonistische Einfluß von Ca und Mg auf die H^+-Wirkung behandelt; bei den Versuchen mit Ca-fällenden Stoffen (Fluorid, Zitrat, Oxalat, Phosphat, Sulfat) scheint Rhoeo nicht das geeignete Objekt zu sein. Die Säurewirkung wird gedeutet mit einer Sprengung der heteropolaren Valenzbindungen in der leptonischen Struktur des Zytoplasmas (A. Frey-Wyssling's „Haftpunkte"), einer Auflockerung des Plasmagerüstes und daraus folgenden Viskositätserniedrigung; ferner sind diese und andere Vorgänge an den Polypeptidketten eng verknüpft mit Veränderungen in den Interstitialräumen und ihren kolloiden Lösungen von Wasser, gelösten Salzen und Lipoiden (Lockerung der Eiweißendgruppen mit dem Lezithin, Einflüsse auf Permeabilität, Intrabilität und Quellungsverhalten, osmotische Veränderungen). Die Annahme eines Ca-Entzuges aus den plasmatischen Grenzschichten durch SO_2-Einfluß wird dagegen nicht gestützt. Für die chronischen Rauchschäden bedeutsam sind die Herabsetzung der Oberflächenspannung des Wassers durch SO_2 und dessen strukturbedingte Adsorption an Lezithinfilme. Eine SO_2-Anreicherung in Chloroplasten scheint gemäß der Lipoidlöslichkeit nicht gegeben zu sein, sondern die Adsorption an biologischen Grenzflächen muß den Assimilationskatalysator vorzeitig gefährden, und vielleicht liegt auch eine Art narkotischer Wirkung des SO_2 vor. Die Versuche mit Kulturen von Chlorella in laboratoriumsüblich gereinigter Industrieluft haben für eine Analyse der H_2SO_3-Wirkung nicht ausgereicht; da Erhitzen der Luft vielleicht genügt, müssen die Spuren der Luftverunreinigungen brennbar (wahrscheinlich organischer Natur) sein. Ob derartige Kulturen zur Prüfung von Industrieluft auf Rauchschadenwirkung geeignet sind, läßt sich noch nicht befriedigend beantworten. —r.

VII. Technische Kolloidforschung.

a) Aerosole, Staub, Entstaubung.

Bier, A., **Sonnenstäubchen.** („Die Seele", München 1939, 16.)

„Wenn wir diese auch nicht [mit Empedokles] als Seelenteilchen anerkennen können, so steckt doch in der Ansicht, daß sie zum Leben notwendig seien, ein gutes Körnchen Wahrheit. Ich habe mich oft gefragt, ob der Mensch wohl leben könnte, wenn man ihn in filtrierter und steriler Luft hielte . . . Sind nicht vielleicht die Pollen der Pflanzen, die wie ein Nebel die Luft erfüllen, . . . wie Jod und Kieselsäure zum Leben notwendig?" R. E. Lg.

b) Metallurgie.

Cornelius, B., und F. Bollenrath-Berlin-Adlershof, **Einfluß von Kohlenstoff auf die Diffusion einiger Elemente in Stahl.** (Arch. Eisenhüttenwesen **15**, 145, 1941.)

Die Diffusion (bis zu Temperaturen von 1150° C) nimmt mit steigendem C-Gehalt des Stahls bei jenen Elementen ab, welche beständige Karbide bilden. So dringt Ti in Stähle mit höherem C-Gehalt kaum ein, weil sich an der Oberfläche eine Membran des Karbids bildet. R. E. Lg.

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe.

Smakula, A., **Reflexionsmindernde Schichten.** (Photogr. Ind. **39**, 400, 1941.)

Angaben von P. Hatschek (ebenda 319) sind unrichtig. 1886 fand Lord Rayleigh die Reflexionsverminderung bei Glas, das dem Angriff der Luft ausgesetzt gewesen war. 1904 erkannte Taylor die praktische Bedeutung und ätzte Glas mit Säure an. Das Überstreichen mit Leim durch Wood (1911) hatte keine praktische Bedeutung, weil dadurch Spannungen veranlaßt werden. Das Aufdampfen von KBr oder NaBr auf Quarzplatten durch Bauer (1934) war nicht reproduzierbar und lieferte außerdem zu empfindliche Oberflächen. Praktisch brauchbare Schichten lieferte erst das DRP. 685767 von Zeiss (1935). Dabei werden weniger brechbare Schichten auf das Glas aufgedampft. R. E. Lg.

d) Photographie.

Raudenbusch, H.-Berlin-Reinickendorf-Ost, **Messungen der Körnigkeit und des Auflösungsvermögens photographischer Schichten.** (Physik. Z. **42**, 208, 1941.)

Es wird eine Oszillographenapparatur zur mikrophotometrischen Untersuchung photographischer Schichten beschrieben und mit dieser 9 Plattensorten auf Mikrotransparenzschwankungen und deren räumlichen Verlauf untersucht. Der Durchmesser des Meßfeldes lag etwa beim 5—10fachen Korndurchmesser. Es konnte aber kein Zusammenhang zwischen Transparenzschwankungen und Kornaggregationen gefunden werden. Das Auflösungsvermögen der Schichten wurde mit Hilfe von aufphotographierten und photometrierten Rastern bestimmt. K. Hoffm.

f) Gerberei.

Stather, F., und H. Herfeld-Freiberg i. Sa., **Untersuchungen über einige neuere synthetische Gerbstoffe, III.** (Collegium **1940**, Nr. 838, 49.)

In den vorangegangenen Berichten (1934 und 1937) war hauptsächlich von Hilfsgerbstoffen die Rede. Inzwischen ist die Technik erheblich vorgedrungen. Alle untersuchten 17 Stoffe können als Austauschgerbstoffe angesprochen werden. Es handelt sich um die Tanigane UN, Supra DL, SK, um 9 Irgatane, 3 Syntannine, um Gerbstoff G und Galtannat ON. Das Verhältnis zwischen Gerbstoffen und Nichtgerbstoffen ist bei ihnen kaum ungünstiger als bei Pflanzengerbstoffen. Die Azidität ist denen der letzteren ähnlich. Die Aussalzbarkeit und damit Adstringenz ist meist größer als bei den pflanzlichen. Die Gerbwerte entsprechen den letzteren, ebenso die Eindringungsgeschwindigkeit in die Blöße. Teilweise wird durch ihre Mitverwendung bei der pflanzlichen Leimung Lederfarbe, Fülle und Griff günstig beeinflußt. R. E. Lg.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Kita, G., und T. Suda, **Die Emulsionsluftseide.** (Papierfabrikant **36**, 276, 1938.)

Schon die Celta-Luftseide von 1918 hatte lufterfüllte Hohlräume, durch welche der Glanz vermindert wurde. Die Dosierung des Luftgehaltes war sehr schwer. Sie gelingt ausgezeichnet, indem man die Luft emulsionsähnlich in der Spinnlösung verteilt. Es ist dabei gleichgültig, ob man organische Flüssigkeiten oder Natriumbikarbonat als Gasentwicklungsmittel benutzt. R. E. Lg.

q) Kunststoffe.

Wandel, R.-Stuttgart-Bad Cannstatt, **Kunststoffrohre mit mehreren Kanälen in einem elektrischen Installationssystem mit blanken Leitern.** (Kunsstoff-Technik **11**, 193, 1941.)

Es werden die konstruktiven Einzelheiten, die Gesichtspunkte für die Bauform und Werkstoffwahl und die Ausführung der Verlegung des neuentwickelten sog. „Wandelrohrs" dargestellt. Die Ergebnisse der bisher erstellten Anlagen liegen vor, und es können Elektroinstallationen in trockenen Räumen in Wechselstromanlagen als technisch vollendet bezeichnet werden. Vergleichskosten der Wandelrohre sind aufgeführt unter dem Gesichtspunkt, daß das Rohrverlegungssystem eine restlos aus deutschen Werkstoffen bestehende Verlegungsart darstellt und ohne weiteres mit ähnlich gelagerten Verlegungsarten, wie z. B. mit isolierten Leitungen in Eisenrohren, verglichen werden kann. Ueberreiter.

Münzinger, W. M.-Stuttgart, **Fortschritte auf dem Gebiet der Weichmachungsmittel.** (Kunststoffe **31**, 389, 1941.)

Es werden die Entwicklungsrichtungen auf dem Gebiet der Weichmacher besprochen und danach die neueren Weichmacher hinsichtlich ihrer Eigenschaften und Anwendungsgebiete beschrieben. Ueberreiter.

Ueberreiter, K., und G. Benkendorff-Berlin, **Über aktive und inaktive Füllmittel in makromolekularen Stoffen.** (Kunststoffe **31**, 396, 1941.)

Als Ergebnis der Versuche über die Änderung der Beweglichkeit von Makromolekülen durch Füllstoffe läßt sich aussagen:

1. Es gibt Füllstoffe, welche nach ihrem Zusatz zum makromolekularen Partner bei Heißverarbeitung (Pressen usw.) mit diesem eine Bindung durch chemische Reaktion eingehen. Diese Annahme scheint besonders für Holzmehl und ähnliche Stoffe im Falle der Phenol-Formaldehydharze zuzutreffen.

2. Die Wirkung der sogenannten „aktiven" Füllstoffe beruht auf elastischer Bindung der Makromoleküle.

3. Manche Füllmittel sind völlig „inaktiv", ein Befund, der auch aus Einfriermessungen sich ergab. Eigenreferat.

Vieweg, R., und W. Schneider-Darmstadt, **Zur Wasseraufnahme und Quellung von Kunstharzen.** (Kunststoffe **31**, 417, 1941.)

Es werden Wasseraufnahmeversuche beschrieben, welche unter Heranziehung der Nachhärtung von Edelkunstharzen (Gießharzen) die Änderung der Wasseraufnahme im Übergangsgebiet zwischen nichtausgehärtetem und ausgehärtetem Zustand veranschaulichen. Auftretende Quellungserscheinungen werden durch Beobachten der Proben im polarisierten Licht sichtbar gemacht. Ueberreiter.

Jacobi, H. R.-Troisdorf/Köln, **Festigkeitsversuche an Verbundpreßstoffen.** (Kunststoffe **32**, 1, 1942.)

Es wird über umfangreiche Festigkeitsversuche an Verbundpreßstoffen berichtet; ferner werden Näherungsgleichungen für die Abhängigkeit der Bruchfestigkeit der Verbundpreßstoffe vom Anteil der Einzelpreßstoffe angegeben. Ueberreiter.

Vieweg, R., und Fr. Gottwald-Darmstadt, **Messungen der Temperaturleitzahl an Kunststoffplatten im Dampfkalorimeter.** (Kunststoffe **32**, 10, 1942.)

Die Bestimmung der Temperaturleitzahl im

Dampfkalorimeter war sicher nur an stabförmigen Proben möglich. Um auch die bei anderen Prüfungen anfallenden Kreisplatten bemerken zu können, wurde für diese Probenform der erforderliche Korrekturfaktor ermittelt. Gleichzeitig konnte der Einfluß der Exzentrizität der Bohrung auf das Ergebnis bestimmt werden. Werte für die thermischen Größen einiger Gummisorten werden mitgeteilt.

Ueberreiter.

Bücherbesprechungen.

Lehrbuch der Physikalischen Chemie in elementarer Darstellung. Von Prof. Dr. J. Eggert und Prof. Dr. L. Hock. Fünfte verbesserte Auflage. XII und 703 Seiten mit 168 Abbildungen. (Leipzig 1941, Verlag S. Hirzel.) Preis brosch. RM 25.50, geb. RM 27.–.

Vorliegende fünfte Auflage des wohlbekannten und mit Recht weit verbreiteten Buches weist gegenüber den früheren Auflagen eine ganze Reihe neue Abschnitte auf. In vorbildlicher Weise haben diese Erweiterungen den Umfang des Buches nur unwesentlich geändert, dank entsagungsvoller, wie jedem Autor wohlbekannt: nur mit Selbstüberwindung durchführbarer Streichungen und Kürzungen an anderen Stellen. Besonders willkommen wird den Lesern der Kolloid-Zeitschrift auch die Tatsache sein, daß diesmal auch ein Abschnitt über Kolloide aufgenommen wurde. Zwar wird das Gebotene dem enragierten Kolloidchemiker — wie er es sein soll — noch immer zu knapp erscheinen. Indessen bringt der neue Eggert-Hock im Verhältnis zu anderen Lehrbüchern immerhin so viel, daß man sich darüber nur freuen kann.

Für die 6. Auflage sei beigesteuert der Vorschlag, statt der unglücklichen Ausdrücke: Sphaero- und Linear-Kolloide die einwandfreieren: Korpuskulare und fibrillare Kolloide zu wählen (S. 288) und diese Fragen später, in Abschn. c (S. 344) zu behandeln, ferner die Beziehungen zwischen Viskosität und Molekulargewicht (S. 352) vielleicht etwas vorsichtiger darzustellen, sowie als Entdecker des „isoelektrischen Punktes" (oder besser „Zustandes") W. B. Hardy statt Michaelis zu nennen.

Beim Durchlesen der neuen Auflage wurde der Referent freilich wieder daran erinnert, welch bedauerliches Mißverständnis doch der auf Nernst zurückgehenden Gleichung: Physikalische Chemie = Theoretische Chemie — zugrunde liegt. Wie in fast allen Lehrbüchern der physikalischen Chemie der letzten 20—30 Jahre liegt auch im Eggert-Hock der Schwerpunkt auf der Theorie, nicht auf der Schilderung zuerst der experimentellen Ergebnisse als der zeitbeständigeren Hälfte der Wissenschaft, und der darauf folgenden Schilderung der so viel variableren Theorie. Diese Feststellung soll keineswegs eine negative Kritik des vorliegenden Buches bedeuten, schon darum nicht, weil, wie gesagt, die Voranstellung der Theorie in den letzten 30 Jahren charakteristisch ist für die Entwicklung der physikalischen Chemie in dieser Zeit. Indessen hat der Referent in den letzten Jahren immer häufiger von Studenten und anderen jüngeren Fachgenossen die Meinung gehört, physikalische Chemie sei in der Hauptsache nicht nur eine theoretische, sondern vorzugsweise eine mathematische Wissenschaft, und Experimente seien in der physikalischen Chemie nur dann „schön", d. h. bedeutungsvoll, wenn sie eine Theorie bestätigen oder widerlegen. Jeder erfahrene Physikochemiker weiß im Grunde, daß diese Meinung nicht zutrifft, und man braucht nur an die Geschichte des Radiums und der Röntgenstrahlen zu denken, um sich in Erinnerung zu rufen, daß auch auf diesem Gebiete höchst „induktive" Entdeckungen ersten Ranges möglich sind. Aber der Gedanke läßt sich nicht verdrängen, ob es nicht allmählich an der Zeit wäre, auch einmal ein Lehrbuch der experimentellen physikalischen Chemie zu schreiben, das durchaus nicht im Gegensatz, wohl aber als eine Ergänzung oder als Spiegelbild zu den jetzt vorliegenden Lehrbüchern verfaßt werden sollte. Denn nur wenige Physikochemiker genieren sich hoffentlich, wenn man auch ihre Wissenschaft als eine „Naturwissenschaft" bezeichnet. Wo. Ostwald.

Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie. Von Prof. Dr. Hermann Ulich. Dritte neubearbeitete Auflage. 8°. XVI, 336 Seiten mit 84 Abbildungen. (Dresden 1941, Verlag Theodor Steinkopff.) Preis geb. RM 12.—.

Die Entwicklung in allen Bereichen der Chemie, in vielen Gebieten der Technik und in wesentlichen Teilen der Biologie und Medizin verlangt in zunehmendem Umfange eine Vertrautheit mit den Grundlagen der physikalischen Chemie. Es ist nicht zu bestreiten, daß dieses Gebiet gedanklich manchem gegenständlich und anschaulich denkenden Menschen anfangs nicht in allen Teilen liegt, und daß ihm vielfach mit einer gewissen Scheu entgegengetreten wird. Um so größer ist das Verdienst, wenn ein erfahrener Lehrer und bewährter Forscher es unternimmt, die physikalische Chemie so darzustellen, daß sie nicht nur nicht Furcht erregt, sondern geradezu anziehend wird. Dies ist Ulich in den beiden ersten Auflagen seines Lehrbuches bereits gelungen. Die gegenwärtig vorliegende dritte Auflage ist in ihrer Durchdachtheit, klaren Sprache, Verständlichkeit und Gründlichkeit wiederum ein großer Wurf. Das Buch macht die großen Lehrbücher nicht überflüssig. Es leitet indes in sehr vollkommener Weise zu ihnen hin und bietet dem, der die physikalische Chemie wohl kennen muß, der sie aber nicht in voller Breite benötigt, eine ausreichende und zuverlässige Grundlage. Der Berichterstatter kann aus Erfahrung bestätigen, daß der Einfluß dieses Lehrbuches auf die Anfangsausbildung der Chemiker der physikalischen Chemie bereits zu sehr bemerkenswerten und erkennbaren Erfolgen geführt hat. An seiner weiteren Verbreitung braucht glücklicherweise nicht mehr gezweifelt zu werden. Thiessen (Berlin).

Organische Kolloidchemie. Von Hermann Staudinger. (Die Wissenschaft. Herausgeber Prof. Dr. W. Westphal, Bd. 93.) 2. Aufl. 8°. VIII und 243 Seiten mit 26 Abbildungen. (Braunschweig 1941, Friedrich Vieweg & Sohn.) Preis brosch. RM 9.80, geb. RM 11.60.

Die erste Auflage des vorliegenden Buches wurde in Kolloid-Z. **91**, 93 von R. E. Liesegang besprochen. Vorliegende 2. Auflage hat an dem grundsätzlichen Aufbau des Buches nichts Wesentliches verändert, wohl aber den Umfang um etwa 60 Seiten vermehrt. Der Titel ist nach wie vor zu weit. Er würde richtiger heißen: „Freiburger organische Kolloidchemie."

Niemand, ganz gewiß auch nicht der Referent, kann den Leistungen des Verf. und seiner außerordent-

lichen wissenschaftlichen Aktivität seine Hochachtung versagen. Nicht das kleinste von Staudinger's Verdiensten sieht der Referent in der unbestreitbaren Tatsache, daß es Staudinger wirklich gelungen ist, weiteste Kreise unter den Fachgenossen der organischen Chemie für Kolloidchemie zu interessieren. In diesem Sinne wird sich auch das vorliegende Buch auch weiterhin als unzweifelhaft anregend erweisen. Auf der anderen Seite ist es den Lesern der Kolloid-Zeitschrift ja wohl bekannt, daß nicht nur zwischen dem Verfasser und dem Referenten, sondern auch zwischen dem Verfasser und anderen Fachgenossen zahlreiche Meinungsverschiedenheiten bestehen, und zwar sowohl in rein wissenschaftlichen als auch in solchen Fragen, die zur sozialethischen Seite der Wissenschaft gehören, im besonderen zur Einstellung eines Autors gegenüber den Arbeiten anderer Forscher. Obschon manche Änderungen in der zweiten Auflage im Sinne einer Korrektur früherer Diskrepanzen und als Versuch gewisser Annäherungen an die Auffassungen auch „anderer" hier arbeitender Fachgenossen aufgefaßt werden können, bleiben doch entmutigend viel Differenzen bestehen. Was soll ein Kolloidchemiker sagen, wenn er apodiktische Sätze liest, wie z. B. „Anomale Viskositätserscheinungen werden nur bei der einen Gruppe von Kolloiden, den Linearkolloiden angetroffen" (S. 108) usw. — und gleichzeitig weiß, daß kritische Flüssigkeitsgemische, Schwefelschmelzen usw., von den Hatschek'schen Reisstärke-Suspensionen oder Schäumen ganz zu schweigen, prachtvolle Strukturviskosität zeigen? Oder wenn er trotz wiederholter privater wie öffentlicher Bitten um Abstellung auch hier wieder den beklagenswerten Mißbrauch des Begriffes „Eukolloid" findet, der im Widerspruch steht nicht nur zum eigenen Gebrauch Staudinger's in seinen früheren Abhandlungen, sondern sogar noch zu seinem bekannten „Buch" (1931, S. 82ff.), von den historischen Rechten an diesem Begriff einmal ganz abgesehen?

Indessen — für eine weitere Auseinandersetzung über diese Dinge erscheint die Zeit selten ungeeignet. Autor, Referent und Publikum — wohlgemerkt: alle drei Parteien — können sich inzwischen trösten mit Schopenhauer, Aphorismen zur Lebensweisheit, Paränesen und Maximen, Nr. 27. Wo. Ostwald.

Praktikum der qualitativen Analyse. Von Dozent Dr. S. W. Souci, unter Mitwirkung von Prof. Dr. Dr. F. Fischler und Dr. H. Thies. Anleitung zum Praktikum der analytischen Chemie in drei Teilen. Erster Teil. Zweite umgearbeitete und vervollständigte Auflage. 8°. IX, 139 Seiten. (Berlin 1941, Springer-Verlag.) Preis brosch. RM 6.50, durchschossen geb. RM 7.50.

Das kleine Buch stellt eine geschickt gekürzte und modernisierte Fortführung des „Volhard" dar, auf dem sich bekanntlich die Grundausbildung von Generationen deutscher Chemiker aufgebaut hat. Es ist also in erster Linie eine Aufgabensammlung. An verschiedenen Stellen sind aber sehr klare, theoretische Erläuterungen über die grundlegenden Gesetze wie elektrolytische Dissoziation, Hydrolyse, Wertigkeit usw. eingestreut. Außerdem sind am Kopf jedes Abschnittes Atomgewicht, Ordnungszahl und Wertigkeit, sowie ziemlich ausführliche Hinweise über Vorkommen, biologische Bedeutung und Verwendung des betreffenden Elements zusammengestellt. Die Wertigkeit wird in der klassischen Weise, nicht in der Stock'schen Nomenklatur, die ich persönlich vorziehe, bezeichnet. Zwischen positiver und negativer Wertigkeit wird scharf unterschieden. Auch die Elektrolyte werden, was aus didaktischen Gründen durchaus zweckmäßig erscheint, in Strukturformeln dargestellt.

Ein ganz vorzügliches Buch; es erzieht den jungen Praktikanten zum selbständigen Denken, ohne allzuviel von ihm zu verlangen.

Reihlen (Tübingen).

Lehrbuch der organischen Chemie. Von Prof. Dr. Wo. Langenbeck. 3. verbesserte und ergänzte Auflage. Gr. 8°. XVI, 537 Seiten mit 5 Abbildungen. (Dresden 1942, Verlag Theodor Steinkopff.) Preis geb. RM 15.—.

In noch kürzerer Zeit wie die zweite Auflage ist dem „Langenbeck" die dritte Auflage gefolgt, ein neuer Beweis für die Güte des Buches. Am bewährten Gesamtaufbau des Buches hat sich nichts geändert. Der Referent begrüßt besonders die Neigung des Verf., die neueste Entwicklung der organischen Chemie, die in den letzten Jahren besondere Impulse von Seiten der Technik erfahren hat, so weit irgend möglich dem Lernenden zu vermitteln. Lieser (Halle).

Mathematik für Naturwissenschaftler und Chemiker. Eine Einführung in die Anwendungen der höheren Mathematik. Von Hugo Sirk. Zweite veränderte und ergänzte Auflage. XII, 270 Seiten mit 126 Abbildungen und 1 Ausschlagtafel. (Dresden 1941, Verlag Theodor Steinkopff.) Preis geb. RM 12.—.

Von dem vorliegenden Buch, welches in dieser Zeitschrift vor kurzem zustimmend besprochen wurde, liegt bereits nach sehr kurzer Zeit die 2. Auflage vor. Diese Tatsache spricht eindeutig dafür, daß das Buch einem wirklichen Bedürfnis entsprochen und sich bestens eingeführt hat. Besonders in den Kreisen der Chemiestudenten erfreut sich das Buch größter Beliebtheit.

Wenn in einer vielleicht schon bald erscheinenden 3. Auflage das numerische Rechnen noch mehr behandelt würde, wäre das bestimmt von Vorteil.

Friedrich Müller (Dresden).

Schmierstoffe und Maschinenschmierung. Von Dr.-Ing. E. H. Kadmer. 2., veränderte und vermehrte Auflage. 8°. 507 Seiten, mit 101 Abbildungen. (Berlin 1941, Verlag Gebr. Bornträger.) Preis geh. RM 20.80, geb. RM 22.30.

Die Tatsache, daß die erste Auflage dieses Buches sofort vergriffen war und schon die zweite, erweiterte vorgelegt werden kann, beweist am besten, welchem Bedürfnis es entgegengekommen ist und in welch hohem Maße es diese Bedürfnisse befriedigt hat. Bisher beschäftigten sich Chemiker, Physiker und Ingenieure jeder für sich in getrennten Lagern mit dem Schmierproblem und seinen Trägern, den Schmierstoffen, namentlich die Ingenieure ohne ausreichende Kenntnis der Möglichkeiten und Bedingungen, unter denen ihre vielseitigen Bedürfnisse zu befriedigen sind.

Das vorliegende Handbuch bringt zum ersten Male eine Synthese aller Grundlagen in einer wissenschaftlich einwandfreien, äußerst klar geschriebenen Darstellung auf Grund eines sorgfältig zusammengestellten Quellen-Nachweises, der vorher nur mühsam aus verstreuten Schrifttums-Unterlagen gewonnen werden konnte. Daß der Schwerpunkt auf der chemi-

schen Seite ruhen mußte, liegt auf der Hand. So kommt den ersten 12 Kapiteln besondere Bedeutung zu, in denen insbesondere alle Prüfmethoden und Schmierstoffarten gründlich behandelt sind. Dem technischen Schmiervorgang sind weitere ausführliche Kapitel gewidmet, wobei allerdings, gegenüber dem großen Umfang des vorliegenden, besonders theoretischen Materials, die gleiche Vollständigkeit nicht erreicht werden konnte. Sie hätte für sich allein einen weiteren Band von gleichem Umfang erfordert.

Vielleicht könnte man für spätere Auflagen manche relativ einfache praktische Einzelheiten der technischen Schmiervorgänge entbehren. Das zu erwartende Anwachsen des Stoffes, von dem naturgemäß die letzten Fortschritte und Erkenntnisse nicht mehr gebracht werden konnten, wird vermutlich ohnehin zu einer weiteren Ausgliederung des praktisch-technischen Teiles führen müssen, um hier die gleiche Gründlichkeit wie beim chemischen und technologischen Teil zu erreichen.

Auf jeden Fall ist das Handbuch bereits in seiner jetzigen Form ein unentbehrliches Hilfsmittel für alle an dem heute so wichtigen Schmierproblem interessierten Kreise geworden, nicht zum wenigsten für die Ingenieure, denen dadurch der so wichtige „Werkstoff" Öl in die richtige Bedeutung gerückt und die Möglichkeit eines eingehenden Studiums geboten wird. Man kann dem Verfasser nur wünschen, daß ihm bald Gelegenheit geboten wird, die Hand an weitere erfolgreiche Auflagen zu legen.

E. Heidebroek (Dresden).

Kolloid-Fibel für Mediziner. Von Dr. Dr. R. E. Liesegang-Frankfurt a. M. **2.**, völlig neu bearbeitete Auflage. 27 Seiten. (Dresden und Leipzig 1942, Verlag Theodor Steinkopff.) Preis kart. RM 1.—.

Die Bezeichnung „Fibel" für ein kleines Werk, das als eine erste Einführung gedacht ist, besteht bei der Liesegang'schen Kolloid-Fibel für Mediziner vollkommen zu Recht. War die erste Auflage in kleine, in ihrer Kürze und Prägnanz meisterhaft geschriebene Kapitel gegliedert, so bringt die 2. völlig neu bearbeitete Auflage einen in einem Zuge geschriebenen Querschnitt durch das Gesamtgebiet der Kolloidik unter besonderer Berücksichtigung der Medizin und damit darüber hinaus der gesamten Biologie, von der die Medizin ja nur einen Teil besonderer Art darstellt.

Diese Darstellung in einem Guß ohne betonte Untergliederung unterstreicht die Einheit in der Fülle der Einzelheiten, die zusammen der Erkenntnis des Lebenden näherführen.

Wenn sich Liesegang in seiner kurzen Autobiographie als freien Studenten bezeichnet hat, der immer Neues dazulernt und froh ist, nicht dozieren zu müssen, so tritt uns hier in der Fibel doch auch der Lehrer gegenüber. Soll die Fibel auch in erster Linie den Mediziner an das große Sammelwerk der „Medizinischen Kolloidlehre" heranführen, und ihm für dessen Verständnis die ersten Grundlagen geben, so wird doch darüber hinaus jeder, den Kolloidchemie irgendwie interessiert, und wenn er auch all das Sachliche kennt, mit Genuß und Gewinn diese kleine Fibel lesen.

H. Knöll (Jena).

Patent-Teil.

Aus dem Forschungslaboratorium der Henkel-Gruppe Rodleben.

Die Hochveredlung von Textilgut im Spiegel des Patentschrifttums der letzten fünf Jahre.

Von E. Götte (Rodleben, Elbe). (Eingegangen am 21. Dezember 1941)

Als Hochveredlung des Textilgutes bezeichnet man heute die waschbeständige Ausrüstung im weitesten Sinne und unterscheidet zweckmäßig folgende drei Hauptgruppen von Verfahren:

1. Die Verbesserung der Knitterfestigkeit, vorzugsweise von Kunstseide und Zellwolle, und zwar derart, daß die Ware auch nach der Wäsche knitterfest bleibt. Hiermit hängt eng zusammen die waschfeste Fixierung aufgeprägter Musterungen und Kalandereffekte. Im ersten Falle sollen beim Gebrauch keine unerwünschten Verformungen auftreten, im zweiten Falle sollen gewollte Prägeeffekte, die das Warenbild beleben, möglichst nicht verloren gehen. Mit den gleichen technischen Mitteln sind auch waschbeständige Versteifungen und Schiebefesteffekte zum Beispiel bei lockeren Futterstoffen zu erreichen. Praktisch sehr bedeutsam ist es, das Einlaufen von Kunstseide und Zellwolle soweit zu vermindern, daß das Maß des Einlaufens von Naturfasern nicht überschritten wird. Ein verschieden starkes Einlaufen der Faserstoffe aus Zelluloseregenerat im Vergleich zu nativen Fasern kann insbesondere auch dann stören, wenn beide Faserarten gemeinsam verarbeitet sind.

2. Zur Hochveredlung gehört ferner die wichtige Gruppe der waschbeständigen wasserabweisenden Imprägnierungen, die man zweckmäßig als Hydrophobierung bezeichnet. In gleicher Richtung liegt die waschfeste Erhöhung der Naßfestigkeit, insbesondere von Kunstseide und Zellwolle, also eine Verminderung der Quellfähigkeit dieser künstlichen Fasern und damit eine Angleichung ihrer Eigenschaften an das Verhalten von ungebeuchter Baumwolle und nicht völlig entfetteter Wolle. Über die Möglichkeit, die regenerierte Zellulose dauerhaft naßfest auszurüsten, ist viel experimentiert und diskutiert worden. Es hat den Anschein, als ob hier mit nachträglicher Hochveredlung allein ein voll befriedigendes Ergebnis nicht erreicht werden kann.

In diesem Zusammenhang sei auf die Arbeiten von Yukio Konisi[1]) verwiesen, der zu dem Schluß kam, daß die Wasseraufnahme der auf übliche Weise durch Hochveredlung wasserabstoßend gemachten Gewebe trotz ihrer Unbenetzbarkeit die gleiche war, wie bei unbehandeltem Material. Von Seiten der Spinnstoffhersteller wird dieses Problem intensiv

[1]) Yukio Konisi, J. Soc. chem. Ind. Japan, Suppl. B **41**, 258B—259B.

bearbeitet, und es ist anzunehmen, daß die Bemühungen in absehbarer Zeit zu Erfolgen auf breiterer Basis führen werden. Bei vollsynthetischen Fasern aus Kondensationsprodukten von Dikarbonsäuren und Diaminen beobachtet man bereits eine stärkere Hydrophobie als sie bei Naturfasern gegeben ist, und es erscheint daher möglich, nunmehr das optimale Gleichgewicht von Hydrophilie und Hydrophobie zu suchen und damit einen idealen Faserstoff praktisch zu realisieren. Die Methoden der nachträglichen Hochveredlung können also wirksam ergänzt werden durch Arbeiten mit dem Ziel, die synthetische Faser selbst von vornherein weitgehend zu veredeln[2]).

3. Ein weiteres Gebiet der Hochveredlung sind die waschfesten Nachmattierungen und die waschfesten Hochglanzappreturen. Diese Art der Ausrüstung besitzt allerdings nicht die grundlegende Bedeutung wie die unter 1. und 2. genannten Gebiete, da naturgemäß nur ein kleinerer Teil des Textilguts nachmattiert oder mit einem Hochglanz versehen werden muß.

Nach dieser kurzen Klärung der Begriffe soll ein Überblick über die Wege gegeben werden, die eingeschlagen wurden, um das Ziel der Hochveredlung zu erreichen. Die hohe Zahl der Patente zeigt einerseits die Schwierigkeit zu einer befriedigenden Lösung zu kommen, andererseits das große Interesse, das die Praxis der Hochveredlung entgegen bringt. Wenn auch die Hauptentwicklung zweifellos während der letzten 5 Jahre stattfand, so wurden doch die Grundsteine zur Hochveredlung schon früher gelegt.

Das älteste Verfahren von Escalier[3]) (1906) benutzt die Einwirkung von Formaldehyd in konzentrierter saurer Lösung auf Kunstseide, um deren Festigkeit zu steigern. Dieses Veredlungsverfahren ist unter dem Namen Sthenosäge bekannt geworden. Ausführliche Angaben über die Einwirkung von Formaldehyd auf Zellulose und weitere Literatur enthält eine Arbeit von M. Schenk[4]).

Auch die ersten Patente, die die Verwendung von Kunstharzen — soweit diese in das Textilgut eingelagert sind — zum Knitterfestmachen schützen, wurden schon vor 1930 der Firma Tootal Broadhurst Lee Co. Ltd. (Tootal)[10, 11]) erteilt.

Aus derselben Zeit etwa stammen auch Verfahren, die Zellulose mit Fettsäurechloriden oder -anhydriden zu verestern, um sie dadurch zu hydrophobieren[4a]). Eine neuerdings praktisch wichtig gewordene Weiterentwicklung der Aluminiumseifenimprägnierung in Richtung der Hochveredlung bringt das Verfahren von F. S. Bennett[5]) aus dem Jahre 1922. Es wurde schon damals erkannt, daß die Seifen der seltenen Erden gegenüber den Aluminiumseifen wesentliche technische Vorteile bieten. Nach Bennett werden die Seifen der seltenen Erden durch freie Alkalien nicht angegriffen, während Aluminiumseife leicht in lösliches Aluminat übergeführt wird und demgemäß eine Waschechtheit bei Aluminiumseifen nicht gegeben ist, wohl aber bei Zirkonseifen. Die bei der chemischen Reinigung üblichen Lösungsmittel lösen fettsaure Aluminium- und Chromsalze, jedoch nicht Cerstearat und andere Seifen seltener Erden.

An Hand einer Auswahl von Patenten sollen nun die Wege aufgezeigt werden, die zu einer Erhöhung der Knitterfestigkeit und der eingangs unter 1. zusammengefaßten Verfahren führen.

Das einfachste ist ohne Zweifel die Erkenntnis, daß Aldehyde, speziell Formaldehyd allein, ohne weitere in den Faserverband eingehende Zusätze knitterfest machen. In die Patente teilen sich die Firmen Böhme Fettchemie G. m. b. H. (B. F. G.)[6]), Du Pont de Nemours E. I. u. Co. (Du Pont)[7]), Heberlein u. Co. A.-G. (Heberlein)[8]) und Raduner u. Co. A.-G. (Raduner)[9]). Mit Hilfe saurer Katalysatoren werden Aldehyde bei 90—150° auf dem Textilgut kondensiert.

Die nächste Gruppe umfaßt das Aufbringen fertiger Harze oder die Bildung von Harzen in oder auf der Faser. Die ersten Tootal-Patente[10, 11]) dieser Art wurden schon erwähnt, sie schützen die Fertigkondensation eingelagerter Kunstharze in der Faser.

Eine besondere Ausführungsform ist die Fertigkondensation mit Hilfe einer kalten angesäuerten Salzlösung, durch die das mit dem Vorkondensat imprägnierte Gewebe geführt wird, ein Verfahren der Calico Printer's Association Ltd. (Cal. Print.)[12]). Der B. F. G. ist geschützt[13]), die Faser mit einem Wachs oder Harz vorzubehandeln und dann Formaldehyd einwirken zu lassen. Ähnlich sind die Verfahren der I. G. Farbenindustrie A. G. (I. G.)[14]) und von Du Pont[15]); in beiden Fällen werden fett- oder wachshaltige Emulsionen in Kombination mit Formaldehydkondensaten aufgebracht. Zahlreiche Verfahren beschreiben die Bildung spezieller Kunstharze mit Formaldehyd, im allgemeinen bei saurer Reaktion und Kondensationstemperaturen zwischen 90 und 150°. Als Kondensationskomponenten sind von der I. G. empfohlen worden: Säureamide[16]), Polykarbonsäureamide[17]), aromatische Sulfokarbonsäuren[18]), Fettamine[19]), Benzimidoäther der Fettreihe[20]) und Melamin[21]). Eine Variante der Melaminverwendung bringt ein Verfahren der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel (Ciba)[22]), bei dem speziell

[2]) Vgl. hierzu unter anderem folgende zusammenfassenden Darstellungen: Ziersch, Melliand Textilber. **1939**, 660; Scheithauer, Melliand Textilber. **1940**, 169; Rein, Melliand Textilber. **1937**, 247; Auerbach, Melliand Textilber. **1938**, 512; Quehl, Melliand Textilber. **1939**, 76; Bruggencate, Melliand Textilber. **1949**, 127; Elöd und Mitarbeiter, Angew. Chem. **51**, 45 (1938); Melliand Textilber. **1940**, 461; Chwala, Melliand Textilber. **1938**, 905; Walter, Melliand Textilber. **1938**, 376; Rath, Melliand Textilber. **1939**, 497, 582, 658.

[3]) Escalier, Franz. P. 374724; DRP. 197965.

[4]) M. Schenk, Helv. chim. Acta **14**, 520 (1931).

[4a]) Heberlein, DRP. 519721; Nathansohn, DRP. 521029.

[5]) F. S. Bennett, DRP. 439397.

[6]) B. F. G., Brit. P. 471988.

[7]) Du Pont, USAP. 2080043.

[8]) Heberlein, Brit. P. 455472.

[9]) Raduner, Franz. P. 809556.

[10]) Tootal, Brit. P. 291474; DRP. 499818.

[11]) Tootal, Brit. P. 449243.

[12]) Cal. Print., Österr. P. 154900.

[13]) B. F. G., Brit. P. 445243.

[14]) I. G., Franz. P. 797005.

[15]) Du Pont, USAP. 2160458.

[16]) I. G., Brit. P. 451116.

[17]) I. G., Brit. P. 424076.

[18]) I. G., Brit. P. 505045.

[19]) I. G., USAP. 2118685.

[20]) I. G., Brit. P. 446976.

[21]) I. G., Brit. P. 458877.

[22]) Ciba, DRP. 671724.

Aldehyde mit mehr als 2 C-Atomen mit Melamin kondensiert werden.

Die Celanese Corp. of America (Celanese)[23] verwendet Hydroxylamin oder Hydrazin als Kondensationskomponente. Eine weitere Möglichkeit bieten isozyklische Sulfosäuren[24] als Komponente.

Die Erkenntnis, daß das Kondensat aus Harnstoff und Glukose mit Formaldehyd weiter kondensiert, ist von Mattiotto[25] niedergelegt. Da man in Italien die Lanitalfaser aus Milchkasein weiterentwickelt hat, nimmt es nicht wunder, daß dort ein Verfahren der Giacomo Garbagnati u. Co.[26] mit Hilfe von Milch und Formaldehyd im Zwei-Bad-Verfahren knitterfest auszurüsten, gefunden wurde.

Es existieren zahllose Varianten, über deren technischen Wert man heute noch kaum ein Urteil abgeben kann. Die wirtschaftlichsten und wichtigsten Verfahren arbeiten mit Harnstoff-Formaldehyd und mit Melaminharzen. Gut eingeführt ist das Kaurit-Tootal-Verfahren der I. G. auf Basis Harnstoff-Formaldehyd. In neuester Zeit gewinnt das Melamin als weitere gute Komponente an Bedeutung. Auf dem Melamingebiet besitzt die Firma Henkel & Cie. G. m. b. H. grundlegende Schutzrechte zur Herstellung der Melaminharze[27].

Die dritte Gruppe der Knitterfest-Patente umfaßt die Verfahren, bei denen betont wird, daß keine Harzbildung stattfindet.

In dieser Gruppe seien genannt: Ein Verfahren der I. G.[28], nach dem mit Formaldehyd vorimprägniert und anschließend mit einer nichtharzartigen organischen Substanz kondensiert wird. Als solche Verbindungen kommen in Frage Zetylamin und Derivate, Aminokarbon- und -sulfonsäuren. Ein anderes Verfahren derselben Firma[29] benutzt die öligen Kondensate aus Aldehyd oder Keton mit Äthylenimin. Äthylenimin spielte auch eine Rolle bei der Veredlung von Viskose in Substanz, um den daraus gesponnenen Faden beim Färben aufnahmefähiger für Wollfarbstoffe zu machen. In einem Patent der Ciba[30] wird ebenfalls behauptet, daß keine Harze auf der Faser gebildet werden, obwohl mit Formaldehyd und Melamin eventuell unter Zusatz von Stärke gearbeitet wird. Bei der Verarbeitung von Aldehyden in Gegenwart bestimmter Öle oder Quellmittel soll ebenfalls ein Knitterfesteffekt ohne Harzbildung zu erreichen sein, wie in einem Patent der Celanese[31] beschrieben wird. A. P. H. Ponteaux[32] knüpft an an die nicht waschfesten Knitterfrei-Verfahren auf Basis Borsäure oder borhaltiger Salze und arbeitet mit „Komplexen" aus Borsäure, Ammoniak und Salizylsäure, die sich mit Formaldehyd waschfest fixieren.

Als vierte und letzte Gruppe kann man Methoden anführen, bei denen nicht verschiedene Komponenten auf der Faser kondensiert, sondern einheitliche Grundsubstanzen als Polymerisate aufgebracht werden oder auf der Faser entstehen.

Als Beispiele seien genannt: Ein Verfahren der I. G.[33] mit Glyoxal- oder Glyzerinaldehyd- und eines von Celanese mit Akrylsäure-methylester-Polymerisaten[34].

Die allgemeine Tendenz bei der Entwicklung neuer Verfahren zur Hochveredlung geht dahin — neben der selbstverständlichen Forderung nur helle, nicht vergilbende Produkte zu verarbeiten — möglichst elastische Filme zu entwickeln, was nach der I. G.[35] dadurch erreicht wird, daß man Harnstoff auf Glykole oder andere organische Oxykörper wirken läßt und weiter mit Aldehyden behandelt. Zur Faserschonung und auch mit Rücksicht auf die beim Ausrüsten vorhandenen apparativen Mittel ist es wichtig, daß die Kondensation möglichst bei normalen Trokkentemperaturen bei etwa 100—110° durchgeführt wird. Man erreicht dies bei Verwendung von Methylolharnstoff, der auf Polyalkohole in Gegenwart einer Säure wirkt (I. G.)[36]. Die vorzeitige Polymerisation von Formaldehydlösungen kann nach Du Pont[37] durch Zusatz geringer Mengen Schwefelalkali verhindert werden, eine Möglichkeit, die wichtig ist, um vielleicht lagerbeständige Vorkondensate zu entwickeln. Weiter ist es von Bedeutung, saure Kondensationshilfsmittel auszuschalten und statt dessen neutral oder alkalisch zu kondensieren. Thioharnstoff und Formaldehyd können nach Ripper[38] bei p_H 11,5 vorkondensiert und durch bloßes Erhitzen auf der Faser fertig kondensiert werden. Eine weitere Abwandlung bringen Verfahren der Ciba[39] (säurefreie wasserlösliche Kondensate mit bremsenden Zusätzen, wie Neutralsalze, Zucker) und von Röhm & Haas[40] (in Polyvinylverbindungen führt man Karboxylgruppen ein und arbeitet mit den Alkalisalzen), bei denen darauf hingearbeitet wird, kolloidlösliche Harze zu erzeugen. Hierher gehören die Plextole von Röhm & Haas und die Lucrilan- und Appretan-Marken der I. G. Chemisch handelt es sich vor allem um Polyvinyl-, insbesondere Polyakrylsäure-Abkömmlinge. Sehr wertvoll ist es, diese modernen Präparate auch zusammen mit Stärke verwenden zu können, wie bei dem Eropal der Firma Röhm & Haas ausdrücklich betont wird. Man erhält auf diese Weise waschfeste Appreturen, und der Appreturmeister kann wie bisher selbst Rezepte und Mischungen zusammenstellen, die der Fertigausrüstung seines Betriebes eine kennzeichnende Note geben.

Nachdem die chemischen Grundlagen der Hochveredlung am Beispiel der Knitterfestausrüstung erläutert wurden, sollen nun die anderen Hochveredlungseffekte, die sich auf ähnlichem Wege erreichen lassen, behandelt werden.

Das allgemeine Kennzeichen der waschfesten Prägeeffekte ist das Aufbringen eines Vorkondensates, worauf die Prägung stattfindet und anschließend die Fertigkondensation vorgenommen wird[41].

---

[23]) Celanese, Brit. P. 462599.
[24]) Cal. Print., USAP. 2163204.
[25]) Mattiotto, USAP. 2145695.
[26]) Giacomo Garbagnati u. Co., Ital. P. 338400.
[27]) DRP. 647303; Brit. P. 455008.
[28]) I. G., Brit. P. 426956.
[29]) I. G., DRP. 666646.
[30]) Ciba, Brit. P. 466015.
[31]) Celanese, Brit. P. 450620.
[32]) A. P. H. Ponteaux, USAP. 2091567/8; Franz. P. 800299.
[33]) I. G., Brit. P. 439294- Brit. P. 317085.
[34]) Celanese, USAP. 2071419.
[35]) I. G., USAP. 1986067.
[36]) I. G., USAP. 1985937; DRP. 648792.
[37]) Du Pont, USAP. 2002243.
[38]) Ripper, Schweiz. P. 202556.
[39]) Ciba, Franz. P. 770956.
[40]) Röhm & Haas, Brit. P. 437446.
[41]) Cal. Print., Österr. P. 146475; Raduner, Österr. P. 146476.

Bei der schrumpffreien Ausrüstung sind zwei grundsätzliche Wege möglich: man kann die härtbaren Kunstharzlösungen aufbringen, die Ware auf das richtige Maß spannen[42]) oder man imprägniert mit einem nachhärtbaren aber wasserunlöslichem Appret, läßt durch eine Wasser- oder Seifenbehandlung schrumpfen, anschließend kondensiert man fertig, z. B. mit Dimethylolharnstoff[43]).

Es erscheint ohne weiteres verständlich, daß eine so vorbehandelte Ware beim Waschen nicht mehr einlaufen kann. Ähnliche Verfahrensgänge sind unter dem Namen Schubert FK-Verfahren und Waschtreu-Verfahren dem Praktiker bekannt.

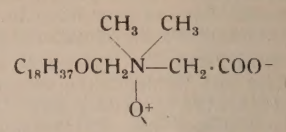
Für waschfeste Steifappreturen kommen grundsätzlich alle Kunstharze in Frage, sofern sie in genügender Konzentration gut haften und nicht vergilbend wirken. In der Literatur werden genannt z. B. verkleisterungsfähige Stärke zusammen mit Formaldehyd (I. G.)[44]) oder beides noch in Verbindung mit Harnstoff (Ciba)[45]); an die Stelle des Harnstoffs kann auch Melamin (Ciba)[46]) treten. Ein Verfahren von Du Pont[47]) zeigt einen Weg, wie man aus Zelluloseazetat, Formamid und Kasein ein sirupöses Appreturmittel herstellt. Mit Polymerisaten arbeiten Verfahren von Röhm & Haas[48]) und verwenden Akrylsäureäthylester oder Akrylsäurenitril. Die Deutsche Zelluloidfabrik Eilenburg[49]) schlägt Vinylchloridpolymerisate vor. Aus einem Patent von Stein, Hall & Co.[50]) erfährt man, daß wasserlösliche Stärkeprodukte auf der Faser durch Chromisalze unlöslich fixiert werden können.

Die Hydrophobierung und die damit zusammenhängenden Fragen, die in der Übersicht unter 2 genannt sind, umfassen ebenfalls ein umfangreiches Gebiet.

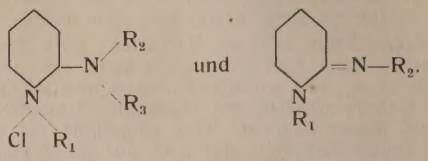
Als Grundtyp der wasserlöslichen Produkte kann man das Velan PF der Imperial Chemical Industries (I. C. I.) ansehen[51]), dem nach der Patentschrift die Formel des Octadecyloxymethylpyridiniumchlorids zukommen soll.

Die Herstellung von Verbindungen dieser Art und das Aufbringen auf die Faser wurde bereits 1931 von der Deutsche Hydrierwerke A. G. (Dehydag) unter Patentschutz gestellt[52]).

Zuerst war nur bekannt, daß man damit die Anfärbbarkeit der Zellulose für Wollfarbstoffe erhöhen kann und die Zellulose gewisse wasserabweisende Eigenschaften annimmt. Die I. C. I. fand später, daß beim nachträglichen Erhitzen des Produktes auf der Faser ein starker, waschechter wasserabstoßender Effekt, also eine Hydrophobierung erreicht wird. Zum gleichen Typ gehören das Carbomethoxyheptadecylaminomethyl-pyridiniumchlorid der I. C. I.[53]), und das quartäre Pyridiniumsalz von Stearinsäure-β-chlor-äthylamid von der I. G.[54]). Ein weiteres einheitliches wasserlösliches Produkt ist folgende Betainverbindung, die der I. G.[55]) geschützt wurde:



Die I. G.[56]) hat sich in letzter Zeit Fettderivate schützen lassen der allgemeinen Formeln:



Es bleibt abzuwarten, welche der vielen sich daraus ergebenden Möglichkeiten praktische Bedeutung erlangt. Allen diesen Produkten ist gemeinsam, daß sie in wässeriger Lösung — zweckmäßig in Gegenwart von Natriumazetat, um die sich später entwickelnde Salzsäure abzupuffern — aufgebracht werden, die Ware bei niederer Temperatur getrocknet wird und die trockene Ware dann auf die Zersetzungs- oder Kondensationstemperatur, die zwischen 90 und 140° liegen kann, erhitzt werden muß. Man muß annehmen, daß bei dieser kritischen Temperatur die Produkte gespalten werden, wobei es noch ungewiß ist, ob die fetthaltigen Spaltstücke mit sich selbst unter Vermittlung von Formaldehyd wachsartige Kondensate bilden oder mit den Hydroxylgruppen der Zellulose bzw. mit den Amidgruppen der Wolle reagieren. Die Beständigkeit des Effektes gegen organische Lösungsmittel spricht für Reaktion mit der Faser.

Offenbar liegt die Bedeutung der wasserlöslichen Produkte vor allem auf dem Gebiet der Zellwollausrüstung in der Fabrik. Naturgemäß ist die apparative Handhabung der wasserlöslichen Produkte ungleich einfacher als die Verarbeitung der wasserunlöslichen, die jetzt beschrieben werden sollen; die Effekte, die mit diesen wasserunlöslichen Präparaten zu erzielen sind, liegen im allgemeinen höher als bei den wasserlöslichen. Es ist schon länger bekannt, Textilien durch Veresterung mit Fettsäurechloriden oder Fettsäureanhydriden waschecht wasserabstoßend zu machen[57]).

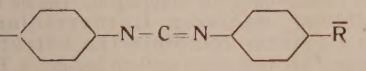
Die wichtigsten Schutzrechte für die neuen Produkte dieser Art sind in den Händen der Färbereigesellschaft Flores u. Co. vormals Stolte-Missy (Flores) und der I. G. Beide Firmen[58, 59]) besitzen Verfahren, die die Verwendung der rein aliphatischen und der gemischt aliphatisch-aromatischen Isozyanate beschreiben, wobei die Rechte von Flores die älteren sind. Derartige Ausrüstungen der Firma Flores sind dem Praktiker unter dem Namen Inflos-Verfahren bekannt.

[42]) Raduner, Österr. P. 148383.
[43]) I. G., Franz. P. 790614.
[44]) I. G., Franz. P. 766119.
[45]) Ciba, Schweiz. P. 183433.
[46]) Ciba, Schweiz. P. 197255.
[47]) Du Pont, USAP. 2047919.
[48]) Röhm & Haas, DRP. 653084.
[49]) Deutsche Zelluloidfabrik Eilenburg, DRP. 639708.
[50]) Stein, Hall & Co., USAP. 2132527.
[51]) I. C. I., Brit. P. 466817.
[52]) Dehydag, DRP. 613735.
[53]) I. C. I., Brit. P. 477991.
[54]) I. G., Franz. P. 850862.
[55]) I. G., Ital. P. 372426.
[56]) I. G., Franz. P. 852372.
[57]) Heberlein, DRP. 519721.
[58]) Flores, Franz. P. 805591.
[59]) I. G., Franz. P. 806155.

Interessant auch im Hinblick auf die Deutung der bei höherer Temperatur eintretenden Reaktion ist die Erkenntnis der I. G.[60]), daß eine Vorbehandlung der Faser mit Äthylenoxyd die Wirkung von Stearylisozyanat verbessert; diese Tatsache spricht ebenfalls dafür, daß die Faser an der Reaktion beteiligt ist.

Ferner wurden von Flores die Chlorkohlensäureester der Fettalkohole[61]) für Hydrophobierungszwecke vorgeschlagen. Aus der letzten Zeit stammen zwei Verfahren der I. G., die eine Kombination von Anhydriden, Säurechloriden oder zyklischen Isozyanaten mit Benzoylchlorid[62]) bringen; die Viskosefaser wird in Gegenwart von Pyridin hiermit bei 20° 16 Stunden lang „gerollt". In derselben Weise sollen auch aliphatische Isozyanate[63]) verwendet werden. Offenbar handelt es sich um Verfahren, die für Viskosekunstseidefabriken gedacht sind, da die immerhin faserschädigende Nacherhitzung ersetzt wird durch vielstündige Behandlung bei 20°.

Ein im Forschungslaboratorium der Henkel-Gruppe ausgearbeitetes Verfahren[64]) beschreibt die Verwendung von aliphatischen oder aliphatisch-aromatischen Carbodi-imiden u. a. der Formel:



Damit ist das Gebiet der einheitlichen Hydrophobierungsmittel durchaus noch nicht erschöpft. Es gibt noch viele hier nicht genannte Stoffe, die ebenfalls hydrophobieren. Das Material ist so groß, daß in diesem Rahmen auf Vollständigkeit der Beschreibung verzichtet werden muß.

Nach zahlreichen Verfahren hydrophobiert man mit fetthaltigen Kondensationsprodukten. Der I. G. ist geschützt[65]) Oktadecenylbernsteinsäureanhydrid und andere innere Anhydride zweibasischer Karbonsäuren mit Olefinresten von mindestens 9 C-Atomen, in CCl_4 gelöst aufzubringen und nach der Präparation in hartem Wasser zu spülen.

Flores[66]) verwendet Kondensate aus höheren Fettsäurechloriden mit Hexamethylentetramin, die beim Nachbehandeln mit Pyridin und anderen tertiären Basen[67]) hydrophobieren. Nach einem anderen Verfahren[68]) derselben Firma läßt man Chloride höherer Fettsäuren auf einen Körper wirken, der bei der Reaktion von Formaldehyd oder Trioxymethylen auf ein Amid entsteht, der Schmelze wird Pyridin zugegeben. Man verwendet z. B. Paratoluolsulfonamid und Trioxymethylen. Fetthaltige Kondensationsprodukte werden in zahlreichen Patenten der I. G. verwendet: Man tränkt Wolle mit Oktadecylamin in CCl_4 und nach dem Trocknen mit einer Lösung von Stearylchlorid in CCl_4[69]). Ferner gebraucht man Kondensationsprodukte aus Formaldehyd mit Stearinsäureamid, Laurinsäurehydrazid, Karbamidsäureoktadecylester, Dodecylharnstoff in Gegenwart einer tertiären Base und Phthalsäureanhydrid, eine Wärmenachbehandlung führt zur Hydrophobierung[70]).

Wasserdichteffekte erhält man mit Monododecylharnstoff als Kondensationskomponente[71]), ferner mit Isododecylphenol[72]) oder mit Lösungen oder Emulsionen organischer Verbindungen, die einerseits aus höheren Fettketten bestehen und andererseits Kohlenstoffketten mit einer Doppelbindung enthalten, zum Beispiel werden Montanol-Akrylsäureester, Dioktadecylmaleinsäureester, aus Benzol auf das Textilgut aufgebracht und anschließend 1 Stunde auf 150° erhitzt[73]).

Stearylaminazetat gemischt mit Aldehyd und organischen Verbindungen, die zwei oder mehr Amino- oder Iminogruppen enthalten und mit dem Aldehyd reagieren, ergeben ebenfalls Hydrophobierung. Als Amine sind genannt Melamin, Harnstoff, Äthylendiamin und m-Phenylendiamin[74]). Man kann auch Hydrophobieren mit Lösungen oder Emulsionen von Mischpolymerisaten aus Maleinsäureanhydrid und Vinylstearat oder Vinylpalmitat[75]). Man tränkt mit Lösungen oder Dispersionen von Salzen höherer Alkyl-, Zykloalkyl- oder Aralkyldithiocarbamidsäuren und Aminen (Äthanolamin, Triäthylamin oder Oktadecylamin) oder quartären Ammoniumbasen oder mit Alkalisalzen dieser Dithiocarbamidsäuren und trocknet bei erhöhter Temperatur, hierbei ist eine Kombination mit Paraffin, Aluminiumseifen und Formaldehyd-Kondensationsprodukten möglich. Zum Beispiel verwendet man stearyldithiocarbamidsaures Natrium und Paraffin[76]) und kondensiert nach dem Trocknen bei 130°. Aus dem Kondensationsprodukt von Triäthylentetramin mit Montanwachssäuren gewinnt man bei der Einwirkung von Formaldehyd stickstoffhaltige Massen, die wasserunlöslich sind, man imprägniert[77]) hiermit aus alkoholischer Lösung.

Kondensationsprodukte aus Formaldehyd mit Poly-alkylen-polyaminen (Triäthylentretamin) unter Zusatz von chlorierten Kohlenwasserstoffen oder Montansäure sind nach den Angaben der I. G.[78]) ebenfalls brauchbar. Kondensationsprodukte aus Stearinsäureamid, Phthalsäureanhydrid, Formaldehyd und Pyridin sind wasserlöslich und werden auf der Ware bei 80—150° nacherhitzt, wobei der wasserabstoßende Effekt[79]) auftritt.

Heberlein[80]) kombiniert Kunstharz mit Paraffinemulsionen (Migasol). Die I. C. I.[81]) schlägt Kondensate aus Fettsäureamiden mit Formaldehyd vor und die Ciba[82]) Melamin zusammen mit hochsubstituierten Stickstoffverbindungen und Emulsionen von Fetten oder Wachsen, man erhält Hydrophobierung bei gleichzeitiger Knitterfestigkeit.

[60]) I. G., Brit. P. 467992.
[61]) Flores, DRP. 687907.
[62]) I. G., Franz. P. 851350.
[63]) I. G., Brit. P. 511904.
[64]) Dehydag, DRP. 707025 und DRP. 708678.
[65]) I. G., DRP. 479753; Franz. P. 820562.
[66]) Flores, DRP. 673589.
[67]) Flores, Brit. P. 501480.
[68]) Flores, Brit. P. 507687.
[69]) I. G., Österr. P. 157696.
[70]) I. G., Franz. P. 851048
[71]) I. G., Brit. P. 463300.
[72]) I. G., Brit. P. 463472.
[73]) I. G., Franz. P. 839234.
[74]) I. G., Brit. P. 467166.
[75]) I. G., Franz. P. 809289; Österr. P. 151520; Brit. P. 464860.
[76]) I. G., Franz. P. 850811.
[77]) Schweiz. P. 197598.
[78]) I. G., Brit. P. 474601.
[79]) I. G., Brit. P. 508066.
[80]) Heberlein, Brit. P. 466535.
[81]) I. C. I., Brit. P. 481099.
[82]) Ciba, Schweiz. P. 195050.

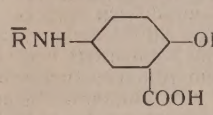
Als Weiterentwicklung der Aluminiumseifenimprägnierung können folgende Verfahren aufgefaßt werden: Die B. F. G.[83]) beschreibt ein Zweibadverfahren zum Knitterfest- und Wasserabstoßendmachen: Spermöl, Japanwachs, Montanwachs werden mit Mars. Seife emulgiert unter Zusatz von etwas Leim. Anschließend passiert die Ware ein zweites Bad von Formaldehyd, Eisessig und Aluminiumsalz.

Nach einem Patent der Dehydag[84]) gebraucht man Lösungen oder Dispersionen von höheren Wachs- oder Fettsäuren, die außerdem noch ein Anhydrid einer niedermolekularen Karbonsäure enthalten und eine geringe Menge einer freien niedermolekularen Karbonsäure als Kondensationsmittel.

Merkwürdigerweise soll nach dem Vorschlag der Studiengesellschaft für Faserveredlung[85]) Wolle wasserabstoßend werden mit Hilfe einer alkalischen Kaliseifenlösung bestimmter Konzentration (3 g Seife, 0,03 g Soda/Lit.).

Im Handel eingeführt sind die Persistolmarken der I. G., die vor allem auf Zirkonsalzbasis aufgebaut sind[86]).

Es liegen hier spezielle Abwandlungen des eingangs genannten Bennett-Patentes vor. Die I. G. betont, daß schon Zirkonsalze allein, ohne Zusatz von Fettstoffen hydrophobierend wirken. Bei einigen der I. G.-Verfahren werden als Seifenkomponenten die Salizylsäure-Fett-Derivate des Typs



genannt.

In einigen Patenten wird das Aufbringen wasserunlöslicher Substanzen aus einer Dispersion heraus beschrieben, z. B.: Fettsäureanhydrid mit Natriumoleat[87]); Kohlensäureester oder die entsprechenden Urethane der höheren Fettalkohole mit Triäthanolaminstearat[88]); Fettalkylisozyanate oder -isothiozyanate mit Emulphor[89]). Desazetyliertes Chitin wird von Du Pont[90]) als Emulgator beispielsweise für Stearinsäureanhydrid beschrieben, während die Studiengesellschaft für Faserveredlung[91]) hierfür Kaliseife vorschlägt. Sandoz[92]) hat sich ganz allgemein schützen lassen den Gebrauch wasserunlöslicher Hydrophobierungsmittel aus wässerigen Dispersionen heraus.

Auf die letzte Gruppe der Hochveredlungsoperationen, die waschechte Nachmattierung, soll nicht im einzelnen eingegangen werden, da es sich hier im großen und ganzen um eine Vereinigung der in der I. Abteilung beschriebenen Verfahren handelt, die in Gegenwart von fertigen oder auf der Faser gebildeten Mattierungspigmenten durchgeführt werden. Man kann die Formaldehydkondensation des Harnstoffs oder Melamins auch so leiten, daß die Harze matt niedergeschlagen werden[93]) oder man kann mattierende Pigmente in Kunstharze mechanisch einbetten.

Die B. F. G. besitzt ein Verfahren[94]), nach dem Mattierungen waschecht fixiert werden, bei gleichzeitiger Mitverwendung von Salzen des Chitosans im gleichen Bade.

Einen interessanten Weg, um zu einem waschbeständigen Glanzeffekt zu gelangen, beschrieben die Arnold Print Works[95]). Man füllt das Gewebe mit Stärke in Gegenwart einer Säure, kalandriert und bringt einseitig einen dünnen Überzug eines harzartigen Kondensationsproduktes auf, trocknet und kalandriert nochmals. Anschließend entfernt man die Stärke enzymatisch.

Bei den zum Teil sich sehr stark überschneidenden Effekten der Hochveredlung blieb es natürlich nicht aus, zu versuchen, die wichtigsten Prozesse in einem einzigen Arbeitsgang zu vereinigen. Daher wird die Vereinigung mehrerer Hochveredlungsverfahren zu einem kombinierten Effekt in verschiedenen Patenten ausdrücklich betont, z. B. in den Tootal-Patenten: Pergamentier- und merzerisierbarer Matteffekt[96]), Knitterfestausrüstung bei gleichzeitiger Mattierung[97]), Knitterfestausrüstung vereinigt mit Hydrophobierung[98]). Raduner vereinigt die knitterfeste und nichtschrumpfende Ausrüstung mit einer Hydrophobierung durch Fettsäureamide[99]); Stolte und Missy verwenden zum Hydrophobieren Pyridiniumsalze und kombinieren mit Kaurit[100]), ein ähnliches Verfahren besitzt die I. C. I.[101]) und einen allgemeinen Anspruch, knitterfeste und wasserabstoßende Appreturen zu vereinigen, bringt ein I. G.-Patent[102]).

Nur ein kleiner Teil der in der Patentliteratur niedergelegeten Beobachtungen fand bis heute auf breiterer Basis Eingang in die Praxis. Diese praktisch bewährten Verfahren der Hochveredlung sind jedoch aus der modernen Ausrüstung, insbesondere der Zellwolle und Kunstseide, nicht mehr fortzudenken, sie helfen mit, die Gebrauchstüchtigkeit der beiden jüngsten Spinnstoffe immer mehr zu verbessern.

Es wird intensiv daran gearbeitet, sowohl von der Spinnstoff- wie auch von der Hilfsmittelseite her Faserstoffe zu schaffen, die sich im Gebrauch besser bewähren als ihre natürlichen Vorbilder. Die Entwicklung ist vergleichbar mit dem Austausch der Naturfarbstoffe durch die vielfältigeren, echteren und äußerst anpassungsfähigen synthetischen Produkte.

[83]) B. F. G., Brit. P. 447651.
[84]) Dehydag, Brit. P. 515908.
[85]) Studiengesell. für Faserveredlung, Franz. P. 777714; Österr. P. 144350.
[86]) I. G., Franz. P. 841087; Franz. P. 841316.
[87]) I. G., Brit. P. 451300.
[88]) I. G., Franz. P. 806944; Brit. P. 461670.
[89]) I. G., Franz. P. 806155; Brit. P. 461179.
[90]) Du Pont, USAP. 2099363.
[91]) Studiengesellschaft für Faserveredlung, USAP. 2092702.
[92]) Sandoz, Schweiz. P. 204820.
[93]) Ciba, Schweiz. P. 197254.
[94]) B. F. G., DRP. 704349.
[95]) Arnold Print Works, Brit. P. 501083.
[96]) Tootal, Brit. P. 510083.
[97]) Tootal, Brit. P. 499207.
[98]) Tootal, Brit. P. 506721.
[99]) Raduner, Franz. P. 809556.
[100]) Flores, Franz. P. 819945.
[101]) I. C. I., Franz. P. 842497.
[102]) I. G., Brit. P. 512187.

Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Wo. Ostwald in Leipzig. Für die Anzeigen verantwortlich: Anton-Georg Hüwet, Dresden-Bl. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig. Buchdruckerei Albert Hille, Dresden-N. — Pl. 5.